Einführung in die Chemie

in

schulgemäßer Behandlung.

II. Teil:

Pensum der Unter-Prima am Königlichen Realgymnasium
zu Bromberg,
erste Hälfte.

Von Professor **Paul Schaube.**

Beilage zum Programm Nr. 206.

Bromberg 1905.
Buchdruckerei von A. Dittmann.

Kohlenstoff,
Carbonium.
$\overset{IV}{C} = 12.$

Kohlenstoff, der Hauptvertreter der 4-wertigen Metalloide, findet sich frei in der Natur, und zwar in zwei verschiedenen Systemen kristallisierend, „dimorph“ (zweigestaltig), nämlich regulär als Diamant, und hexagonal als Graphit; ferner ist Kohlenstoff ein nie fehlender Bestandteil organischer Substanzen.

Versuch 1. Holzspänchen werden in einem lose bedeckten Porzellantiegel, also unter Luftabschluß, erhitzt (trockne Destillation) — brennbare Gase entweichen, die sich beim Austreten an der Flamme entzünden. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung lassen wir den Tiegel bedeckt erkalten — Kohle ist in Form der Holzstückchen zurückgeblieben.

Die so erhaltene Holzkohle, welche ihres verhältnismäßig hohen Heizwertes wegen zu technischen Zwecken im großen in „Meilern“ gewonnen wird, ist amorpher Kohlenstoff. Amorpher Kohlenstoff ist auch die Tier- oder Knochenkohle, die durch trockne Destillation tierischer Substanzen insbesondere der Knochen gewonnen wird, sowie Koks, ein Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation. Sehr reiner amorpher Kohlenstoff endlich ist der Ruß, den man durch Verbrennen von kohlenstoffreichen Körpern, wie Harz und Terpentinöl, bei unzureichendem Luftzutritt als äußerst feines tiefschwarzes Pulver zur Herstellung von Tusche, Druckerschwärze und dergleichen gewinnt.

Versuch 2. Durch einen geräumigen mit pulverisierter Holzkohle angefüllten Trichter gießen wir übelriechendes fauliges Wasser — es läuft klar und geruchlos ab. Holzkohle besitzt die Fähigkeit, Fäulnis- und Krankheitserreger in ihren Poren zurückzuhalten, und wird daher zu Desinfektionszwecken verwendet, besonders um verdorbenes Wasser trinkbar zu machen. Ebenso vermag Holzkohle Gase zu absorbieren (anzuziehen), z. B. NH_3 zu 90 Vol., H_2S zu 55 Vol., O_2 zu 9 Vol. bezogen auf 1 Vol. Kohle.

Versuch 3. Wir filtrieren blaue Lackmustinktur oder eine Indigolösung durch Knochenkohle — die Flüssigkeiten werden entfärbt. Knochenkohle vermag viele Farbstoffe Flüssigkeiten zu entziehen und findet in der Zuckerraffinerie zum Entfärben der braunen Zuckerlösung Verwendung.

Fossile Kohlenarten.

Eine ähnliche Umwandlung wie Holz bei der trocknen Destillation erleiden Pflanzen, wenn sie bei Luftabschluß in Verwesung übergehen. Auf diese Weise sind die „fossilen“ Kohlenarten entstanden, deren Kohlenstoffgehalt im allgemeinen der Zeit ihres Entstehens entspricht, nämlich die älteste Kohle, Anthracit oder Kohlenblende mit über 90 % Kohlenstoff, dann Schwarz- oder Steinkohle mit 75 bis 90 %, Braunkohle (Lignit) mit 55 bis 75 %, endlich der Torf als jüngste Bildung, die noch gegenwärtig vor sich geht, mit 50 bis 58 % Kohlenstoff.

Diamant, reinster Kohlenstoff, regulär, unter den verschiedenen Formen auch das Hexakisoktaeder mOn, Begrenzungsflächen meist gewölbt, typische Härte 10, der härteste von allen bekannten Stoffen, spec. G. = 3,5 – 3,6, farblos, doch auch verschiedenartig gefärbt, selten schwarz, durchsichtig, stark lichtbrechend, von höchstem Glanz, „Diamantglanz“, geschätztester Edelstein; kleine Diamanten dienen zum Schneiden von Glas, zum Schleifen und Bohren. Meist in aufgeschwemmtem Sande (Seifen) in Ostindien, Brasilien, Australien, doch auch eingewachsen, so in der „blauen Erde“ in Südafrika (Transvaal).

Graphit, selten kristallisiert in 6seitigen Tafeln, zeigt die entgegengesetzten Eigenschaften des Diamanten: sehr weich, abfärbend, spec. G. = 2,25, niemals durchsichtig, schwarz, metallglänzend, guter Leiter für Wärme und Elektrizität; zur Fabrikation von Bleistiften und feuerfesten Tiegeln und als Metallschwärze. Im Fichtelgebirge, bei Passau („Passauer Tiegel“), in Böhmen, Finnland und Sibirien.

Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff tritt in allen Modifikationen ausnahmslos nur in fester Form auf; erst bei den höchsten Temperaturen des elektrischen Flammenbogens von 3000 bis 3500° tritt Erweichung und Verdampfung ein. Dagegen ist Kohlenstoff in geschmolzenen Metallen löslich, und wo er sich beim Erkalten ausscheidet, tritt er in Form von Graphit auf. Die verschiedenen Eisensorten unterscheiden sich von einander durch den Gehalt an Kohlenstoff, der zum Teil mit dem Eisen chemisch verbunden ist zu „Eisenkarbid". Das Roh- oder Gußeisen enthält 3—6 %, Stahl 0,8—1,8 %, Schmiede- oder Schweißeisen 0,2—0,6 % Kohlenstoff.

Die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs, die bei gewöhnlicher Temperatur verschwindend klein ist, nimmt mit der Temperatur zu, und seine Vereinigung mit gewissen Elementen erfolgt erst bei den höchsten Temperaturen. Setzt man ein Gemenge von Kalk CaO und Kohle (Koks) im „elektrischen Ofen" der Temperatur eines starken Wechselstromes (ca. 3000°) aus, so verbindet sich das im Kalk enthaltene Metall mit dem Kohlenstoff zu Calciumkarbid CaC_2, das im Beleuchtungswesen eine große Rolle spielt; die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Calcium erfolgt nach der Gleichung $CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$.

Kohlendioxyd.

Alle Modifikationen des Kohlenstoffs geben beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff dasselbe Verbrennungsprodukt Kohlendioxyd CO_2. Die Gleichung $C + O_2 = CO_2$ zeigt, daß für jedes Volumen verbrauchten Sauerstoffs O_2 ein gleiches Volumen CO_2 auftritt, daß also beim Verbrennen von Kohlenstoff im abgeschlossenen Raume eine Volumenänderung der Gase nicht eintritt.

Vorkommen und physiologische Bedeutung des Kohlendioxyds.

Das Kohlendioxyd ist ein wesentlicher Bestandteil der atmosphärischen Luft. Es entströmt Vulkanen und in vulkanischen Gegenden der Erde und zwar an manchen Orten, wie in der Eifel, bei Sondra in Thüringen und bei Herste unweit Höxter in Westfalen in solchen Mengen, daß es technische Verwendung findet. In ungeheuren Mengen wird es ferner bei der Verbrennung und Verwesung organischer Stoffe, sowie als Stoffwechselprodukt bei der Atmung aller Lebewesen unter Verbrauch atmosphärischen Sauerstoffs der Luft zugeführt. Anderseits aber werden fast eben so große Mengen von der gesamten assimilierenden Pflanzenwelt zur Bildung organischer Substanz unter Abgabe von Sauerstoff verbraucht. Das Kohlendioxyd der Luft bildet die Grundlage alles organischen Lebens, indem die Pflanzen im Chlorophyll unter dem Einfluß des Sonnenlichtes aus CO_2 und H_2O Stärke als organische Grundsubstanz bilden. Stärke ist ein Kohlenhydrat von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung $6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2$, woraus folgt, daß die Pflanzen dieselbe Menge Sauerstoff abgeben, als sie an CO_2 verbrauchen; umgekehrt geben die Tiere für jedes Quantum verbrauchten Sauerstoffs eine gleiche Menge CO_2 ab, so daß das Kohlendioxyd in einem unaufhörlichen Kreislauf in der Natur begriffen ist.

Eigenschaften des Kohlendioxyds.

Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, sein specifisches Gewicht ist 22, entsprechend seinem Molekulargewicht $CO_2 = 44$, es ist also etwa $1^1/_2$ mal so schwer als atmosphärische Luft. Durch einen Druck von 50—60 Atm. kann das Gas bei gew. Temp. zu einer Flüssigkeit verdichtet werden.

Zur Verdichtung bei einer niederen Temperatur bedarf es eines niederen Druckes, bei höherer eines höheren. Bei −80° erfolgt die Verdichtung schon bei einem Druck von 1 Atmosphäre. Bei +31° dagegen unter einem solchen von etwa 76 Atmosphären. Oberhalb der letzteren Temperatur kann das Gas überhaupt nicht mehr durch einen noch so großen Druck verflüssigt werden. Die Temperatur, oberhalb deren ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann, heißt seine kritische Temperatur, und der Druck, der überschritten werden muß, um bei dieser die Verflüssigung herbeizuführen, heißt der kritische Druck. Erst nachdem die kritischen Erscheinungen

in ihrem Zusammenhange am Kohlendioxyd aufgedeckt waren (Andrews 1871), gelang auch die Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase, wie sie zuerst von Pictet 1878 und fast gleichzeitig von Cailletet ausgeführt wurde.

Die kritischen Temperaturen für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff
liegen bei —118° —146° —240°,
die zugehörigen kritischen Drucke sind 50 35 20 Atmosphären.
Flüssiges Kohlendioxyd kommt in Stahlcylindern in den Handel und findet bei Bierdruckapparaten praktische Verwendung. Läßt man es in die Luft ausfließen, so wird durch schnelles Verdunsten so viel Wärme verbraucht, daß der übrige Teil der Flüssigkeit zu einer weißen schneeigen Masse erstarrt (festes Kohlendioxyd). Das feste Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam. Trotz seiner niedrigen Temperatur (gegen —78°) kann es locker ohne Gefahr in die Hand genommen werden, da die unmittelbare Berührung durch eine Gashülle verhindert wird, verursacht aber beim Zusammendrücken zwischen den Fingern schmerzhafte Blasen. In einer Schale mit festem Kohlendioxyd kann über einer Flamme Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden.

Verhalten zu Wasser.

In Wasser ist Kohlendioxyd bei gew. Temp. zu 1 Vol. löslich und zwar bei normalem Atmosphärendruck. Bei höherem Druck löst sich von dem Gase mehr auf, und zwar nimmt die Löslichkeit proportional dem Druck zu, entsprechend dem Gesetze von Henry (1803). Selterwasser ist Wasser, das unter einem Druck von 2—3 Atm. mit Kohlendioxyd gesättigt ist; alle moussierenden Getränke enthalten dies Gas unter Druck gelöst, das bei Verminderung oder Aufhebung des Druckes unter Aufschäumen entweicht. Jedes natürlich vorkommende Wasser, namentlich Quellwasser, enthält Kohlendioxyd gelöst, welches ihm den erfrischenden Geschmack erteilt. Mineralwässer, die das Gas reichlich gelöst enthalten, heißen Sauerbrunnen oder Säuerlinge (Selters in Hessen-Nassau, Bilin in Böhmen).

Kohlensäure, Karbonate.

CO_2 verhält sich in der wäßrigen, schwach sauer reagierenden Lösung genau so wie Schwefeldioxyd SO_2, d. h. es bildet mit H_2O die Verbindung H_2CO_3, Kohlensäure, die frei nicht existiert, sondern sich beim Erwärmen der Lösung wieder in H_2O und CO_2 spaltet, welches letztere gasförmig entweicht; CO_2 ist also das Anhydrid der Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid, schlechthin auch als Kohlensäure bezeichnet.

Die Kohlensäure ist ihrer Konstitution nach eine zweibasische Oxysäure $CO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ oder $CO(OH)_2$ und bildet als solche 2 Reihen von Salzen, die Karbonate heißen, z. B.
$NaHCO_3$ primäres kohlensaures Natrium oder Mononatriumkarbonat,
Na_2CO_3 sekundäres kohlensaures Natrium oder Dinatriumkarbonat,
$CaH_2(CO_3)_2$ primäres kohlensaures Calcium oder Monocalciumkarbonat,
$CaCO_3$ sekundäres kohlensaures Calcium, schlechthin als Calciumkarbonat bezeichnet.

Calciumkarbonat.

Das kohlensaure Calcium $CaCO_3$ ist in der Natur weit verbreitet und tritt dimorph auf, nämlich rhomboedrisch als Calcit und rhombisch als Arragonit. Calcit gehört zu den verbreitetsten Mineralien auf der Erde, es findet sich kristallisiert als Kalkspat, kristallinisch als Marmor, und setzt in dichten Massen als Kalkstein mächtige Erdschichten und ganze Gebirgszüge wie den Jura und die Kalkalpen zusammen. Als amorphe Varietät ist die Kreide anzusehen, die aus den Schalen mikroskopisch kleiner Foraminiferen, der Kreidetierchen, gebildet ist.

Kalkspat, rhomboedrisch, sehr formenreich, parallel den Flächen der Grundform $\frac{P}{2}$ oder R sehr vollkommen spaltbar, typische Härte 3, spec. G. = 2,6—2,8, farblos oder weiß, doch auch verschiedenartig gefärbt; die durchsichtigen Kristalle zeigen deutlich doppelte Strahlenbrechung (Isländischer Doppelspat).

Arragonit, in Formen des rhombischen Systems kristallisierend, ist schwerer und härter als Kalkspat.

Verhalten des $CaCO_3$ zu Wasser und Säuren.

Versuch 4. Einige Stückchen Marmor werden in einem Reagenzglase mit Wasser übergossen — es tritt keinerlei Veränderung ein, $CaCO_3$ ist in Wasser unlöslich. Wir fügen Salzsäure hinzu — sofort macht sich unter starkem Aufschäumen eine heftige Gasentwicklung bemerkbar, das Calciumkarbonat wird gelöst. Indem das Metall Ca sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure austauscht, geht $CaCO_3$ in H_2CO_3 über, das in H_2O und CO_2 zerfällt, wobei CO_2 unter Aufbrausen entweicht.

$$CaCO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + CaCl_2 \text{ (über } CaCl_2 \text{ vergl. I S. 42)}$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2HCl = H_2O + CO_2 + CaCl_2.$$

Salzsäure ist ein Reagens auf kohlensaure Salze.

Dasselbe Verhalten wie zu Salzsäure zeigt $CaCO_3$ der Salpetersäure gegenüber. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $CaCO_3 + 2HNO_3 = H_2O + CO_2 + Ca(NO_3)_2$. CO_2 entweicht unter Aufbrausen, $Ca(NO_3)_2$, Calciumnitrat, geht in Lösung. Abweichend ist die Erscheinung, die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf $CaCO_3$ auftritt.

Versuch 5. Wir übergießen einige Stückchen Marmor mit verdünnter Schwefelsäure — die anfangs auftretende Gasentwicklung läßt bald nach, um schließlich ganz aufzuhören. Die Umsetzung erfolgt auch hier nach der Gleichung

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = H_2O + CO_2 + CaSO_4.$$

Das Calciumsulfat $CaSO_4$ ist aber in Wasser so wenig löslich (vergl. I S. 39), daß es als Niederschlag den Marmor überzieht und eine weitere Einwirkung der Schwefelsäure verhindert.

Aus den vorstehenden Versuchen schließen wir, daß die Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, die durch andere Säuren aus ihren Salzen leicht verdrängt wird. Zu ihrer Darstellung bezw. der des Kohlendioxyds in größeren Mengen eignet sich am besten Marmor und Salzsäure.

Versuche mit Kohlendioxyd.

Versuch 6. Marmorstücke werden in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche mit verdünnter Salzsäure übergossen, und mit dem entweichenden Kohlendioxyd zwei Cylinder durch Verdrängen der Luft gefüllt. In den einen bringen wir einen brennenden Holzspan — er verlischt sofort; auch nachdem der Cylinder einige Zeit offen gestanden, kann ein brennendes Licht nicht bis auf den Grund hinabgesenkt werden, ohne zu verlöschen. CO_2 ist als Produkt vollständiger Verbrennung nicht brennbar und vermag auch, da es nicht leicht Sauerstoff abgibt, die Verbrennung nicht zu unterhalten, ebenso wenig die Atmung. Luft, die 5% CO_2 enthält, ist nicht mehr respirabel und ruft beim Einatmen Erstickungserscheinungen hervor. In Grotten vulkanischer Gegenden, wie in der Hundsgrotte von Neapel, desgleichen in alten Brunnenschächten und in Gärkellern, wo es als Produkt der Verwesung bezw. „geistiger Gärung" auftritt, lagert das Gas infolge seines ziemlich hohen specifischen Gewichtes am Boden, und seine Anwesenheit kann durch das Verlöschen einer hinabgelassenen brennenden Kerze festgestellt werden.

Den Inhalt des 2ten Cylinders gießen wir in einen Cylinder, auf dessen Grund ein Licht brennt — das Licht verlischt ebenfalls. Das Gas läßt sich aus einem Gefäß in ein anderes übergießen.

Verhalten des Calciumkarbonats beim Erhitzen, gebrannter Kalk.

Versuch 7. Ein abgewogenes Stückchen Marmor wird in der Gebläseflamme gut durchgeglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen — es ist leichter geworden; außerdem hat es Glanz und Festigkeit verloren und braust mit Salzsäure nicht mehr auf. $CaCO_3$ hat CO_2 abgegeben, Calciumoxyd CaO ist übrig geblieben: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. CaO ist gebrannter Kalk, der durch „Brennen" von Kalkstein in besonders konstruierten Öfen, „Kalköfen", in großem Maßstabe zu technischen Zwecken hergestellt wird.

Versuch 8. Einige Stücke gebrannten Kalkes werden in einer Porzellanschale mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser übergossen — unter sehr starker Erhitzung bläht sich der Kalk auf und zerfällt in ein lockeres trockenes weißes Pulver, indem das basische Oxyd CaO sich mit H_2O zu der Basis $Ca(OH)_2$, Calciumhydroxyd, verbindet. Calciumhydroxyd ist gelöschter Kalk, der mit mehr oder weniger Wasser Kalkmilch bezw. Kalkbrei bildet und in viel Wasser (1 Teil $Ca(OH)_2$ in 760 Tl. H_2O) sich zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit, Kalkwasser, auflöst. Die Lösung reagiert stark alkalisch, $Ca(OH)_2$ ist eine starke Basis, die bis in die neuere Zeit das einzige Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Basen bildete.

Verhalten des gebrannten Kalkes zu Wasser, gelöschter Kalk.

Versuch 9. Kalkwasser wird in einem offenen Becherglase der Einwirkung der Luft ausgesetzt — nach längerer Zeit (bis zur nächsten Stunde) hat sich bei ruhigem Stehen eine zusammenhängende auf der Oberfläche schwimmende Salzschicht ausgeschieden und an der Wandung des Glases ein ringförmiger Niederschlag abgesetzt, der ebenso wie die Salzschicht mittels Salzsäure als Calciumkarbonat erkannt wird. Durch Einwirkung der Kohlensäure bezw. des Kohlendioxyds der Luft wird $Ca(OH)_2$ wieder in unlösliches $CaCO_3$ übergeführt nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = \underbrace{CaCO_3} + 2H_2O$$

$$\text{oder } Ca(OH)_2 + CO_2 = \underbrace{CaCO_3} + H_2O.$$

Leiten wir CO_2 in Kalkwasser, so entsteht sofort der Niederschlag von $CaCO_3$; Kalkwasser ist ein Reagens auf Kohlendioxyd CO_2 (Unterscheidung vom Stickstoff).

Versuch 10. Wir leiten ausgeatmete Luft in Kalkwasser — letzteres trübt sich, ein Beweis dafür, daß wir CO_2 ausatmen.

Wie gelöschter Kalk verwandelt sich auch gebrannter Kalk bei längerem Liegen an der Luft in $CaCO_3$ und zwar unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft, durch die er erst in $Ca(OH)_2$ übergeführt wird.

Auf dem Verhalten des gelöschten Kalkes, durch CO_2 unter Abspaltung von Wasser in unlösliches $CaCO_3$ übergeführt zu werden, beruht seine Verwendung zur Herstellung des Mörtels für den Häuserbau. Mörtel ist ein breiartiges Gemenge von Kalkmilch und Sand. Das Festwerden des Mörtels in den Fugen der Mauersteine erklärt sich durch die Bildung des unlöslichen Calciumkarbonats, durch das die Sandkörner unter einander und mit den Mauersteinen verbunden werden; die gleichzeitige Bildung von Wasser erklärt das Auftreten der Feuchtigkeit in Neubauten. Das schnellere Austrocknen von frisch gemauerten Gewölben u. dergl. durch offene Kohlenfeuer wird nicht blos durch die erzielte Wärme, sondern auch durch das reichlich entwickelte CO_2 bewirkt.

Versuch 11. Wir leiten in Kalkwasser in einem Becherglase CO_2 ein — es entsteht der bekannte Niederschlag von $CaCO_3$; wir fahren mit dem Einleiten fort — der Niederschlag löst sich allmählich wieder auf, es entsteht eine klare Lösung. Das anfänglich gebildete $CaCO_3$ hat sich mit der Kohlensäure H_2CO_3 zu dem primären Karbonat $CaH_2(CO_3)_2$ verbunden, das im Wasser gelöst bleibt.

Primäres Calciumkarbonat.

Calciumkarbonat wird durch CO_2-haltiges Wasser gelöst.

Die auflösende Wirkung der in den natürlichen Wässern enthaltenen Kohlensäure macht sich in hohem Grade in Kalkgebirgen geltend und hat zur Bildung der Höhlen geführt, wie sie sich in großer Zahl in den Alpen und dem Jura finden, z. B. die $2^1/_2$ Meilen lange Adelsberger Höhle in Krain und die Höhlen von Muggendorf und Gailenreuth im fränkischen Jura. Anderseits macht sie es bei der allgemeinen Verbreitung von Kalkgesteinen in der Erde erklärlich, daß alle natürlichen Wässer mehr oder weniger „kalkhaltig" sind.

Versuch 12. Wir fügen zu einem Teile der Lösung von Versuch 11 eine klare Seifenlösung — es entsteht ein Niederschlag.

Seife besteht aus löslichen Natrium- bezw. Kaliumsalzen gewisser organischer Säuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure und der Ölsäure. Diese Säuren sind in tierischen Fetten und pflanzlichen Ölen an Glycerin gebunden; „siedet“ man die Fette mit Natron- oder Kalilauge, so entstehen unter Abscheidung des Glycerins die Natrium- oder Kaliumsalze dieser Säuren, d. i. Seife. Bringt man eine Seifenlösung mit der Lösung des primären Calciumkarbonats in Berührung, so entstehen die unlöslichen Calciumsalze der betreffenden Säuren (Kalkseife), die den Niederschlag bilden. Die Seife kann also erst wirksam werden, wenn alles Calcium ausgefällt ist, aber auch dann nur unvollständig, weil das fettsaure Calcium die Gewebe überzieht und die weitere Wirkung der Seife beeinträchtigt.

Wasser, in dem reichlich $CaH_2(CO_3)_2$ gelöst ist, heißt hartes Wasser; dasselbe ist zum Waschen wenig tauglich.

Versuch 13. Ein anderer Teil der Lösung von Versuch 11 wird zum Sieden erhitzt — die Lösung trübt sich, $CaCO_3$ scheidet sich aus, indem $CaH_2(CO_3)_2$ sich in $CaCO_3$, H_2O und entweichendes CO_2 spaltet: $CaH_2(CO_3)_2 = \underbrace{CaCO_3} + H_2O + CO_2$. Ähnliche Niederschläge bilden sich bei Anwendung von hartem Wasser in Wasserkochtöpfen und in Kesseln von Dampfmaschinen als „Kesselstein“.

Eine Ausscheidung von $CaCO_3$ tritt auch bei langsamem Verdunsten der Lösung ein, also wenn wir sie eine Zeit lang offen an der Luft stehen lassen.

Die wichtigste Eigenschaft des primären Calciumkarbonats ist seine leichte Zersetzbarkeit, auf welcher auch die Wanderung des Calciumkarbonats in der Natur beruht. Es existiert nicht in freiem Zustande, auch nicht einmal in rein wäßriger Lösung, sondern nur in CO_2-haltiger; jeder Vorgang, durch den der Lösung CO_2 entzogen wird, wie Sieden, Verdunsten oder die assimilierende Tätigkeit von Pflanzen bewirkt einen Zerfall der Verbindung unter Ausscheidung von $CaCO_3$. Flüsse und Seen enthalten daher im allgemeinen weniger von dem Salz gelöst als Quellwasser. Trotzdem wird es unaufhörlich mit den Flüssen den Meeren zugeführt, wo es nicht nur unzähligen Tieren zur Bildung ihrer Schalen und den Polypen zum Aufbau der Korallenstöcke dient, sondern auch zur Ablagerung neuer „Sedimente“ auf dem Meeresboden führt. Als Niederschläge sind in den Kalksteinhöhlen infolge Verdunstung des abtropfenden Wassers die Sinterbildungen, wie Stalaktiten und Stalagmiten, entstanden, ebenso in heißen Quellen die Sprudelsteine (Karlsbad), sowie die oolithischen Kalke, wie Erbsen- und Rogenstein, deren Körner von Calciumkarbonat umhüllte Sandkörnchen darstellen, wie leicht durch Behandlung derselben mit Salzsäure gezeigt werden kann.

Verhalten des Kohlendioxyds zu Kalilauge.

Versuch 14. Wir lösen in einer Kochflasche 30 g Ätzkali in 100 ccm Wasser — die Lösung erwärmt sich stark; sodann leiten wir unter Anwendung des „Kippschen Apparates“ in die erkaltete Lösung CO_2 ein, indem wir die Flasche durch einen mit Zuleitungsrohr versehenen Korken luftdicht verschließen — das Gas wird von der Lösung absorbiert, was daran erkannt wird, daß letztere dem Gase in dem Zuleitungsrohre entgegensteigt, besonders wenn das Ableitungsrohr mit dem Hahn verschlossen wird, — die Lösung bleibt klar. Der Vorgang ist derselbe wie beim Einleiten von CO_2 in Kalkwasser und erfolgt nach der Gleichung $2\ KHO + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$; Kaliumkarbonat K_2CO_3 ist aber im Gegensatz zu Calciumkarbonat im Wasser sehr leicht löslich, nämlich zu 112 g in 100 ccm Wasser bei 20°, und da, wie nachstehende Berechnung zeigt, 30 g KHO nur etwa 37 g K_2CO_3 liefern, so kann eine Ausscheidung

Hartes Wasser, das nur $CaH_2(CO_3)_2$ gelöst enthält und durch Kochen infolge Ausscheidens von $CaCO_3$ weich wird, heißt vorübergehend hart im Gegensatz zu Wasser von bleibender Härte, d. i. Wasser, das Gips oder Bittersalz gelöst enthält, also Salze, die beim Sieden nicht ausfallen. Letztere Salze sind es auch ganz besonders, die im Verein mit $CaCO_3$ zur Bildung des gefürchteten Kesselsteines in Dampfkesseln führen.

des Salzes überhaupt nicht erfolgen. Bei der Überführung von 30 g KHO in Karbonat werden rund 12 g CO_2, das sind reichlich 6 l, verbraucht, die aus 27,3 g $CaCO_3$ entwickelt werden durch etwa 100 g rohe Salzsäure.

Die Berechnung stellt sich für die Atomgewichte K = 39, C = 12, O = 16 und Ca = 40 folgendermaßen:

2 KHO	+ CO_2	= K_2CO_3 + H_2O
39		
1		78
16	12	12
56 × 2	32	48
112 G. Tl.	44 G. Tl.	138 G. Tl.
30 g	?	?

$$K_2CO_3\colon \frac{138 \,.\, 30}{112} = 36{,}96 \text{ g}$$

$$CO_2\colon \frac{44 \,.\, 30}{112} = 11{,}79 \text{ g.}$$

Das specifische Gewicht des CO_2 ist 22, d. h. 1 Vol. CO_2 ist 22 mal so schwer als 1 Vol. H_2, mithin erfüllen 22 g CO_2 dasselbe Volumen als 1 g H_2,

nämlich $\frac{1}{0{,}0896} = 11{,}16$ l, da 1 l H_2 0,0896 g wiegt,

folglich 12 g $CO_2 = \frac{11{,}16 \,.\, 12}{22} = 6{,}09$ l.

Für die Berechnung der verbrauchten Stoffe haben wir die Gleichung

$CaCO_3$	+ 2 HCl	= H_2O + CO_2 + $CaCl_2$	
40	1		
12	35,4	12	
48	36,4 × 2	32	
100 G. Tl.	72,8 G. Tl.	44 G. Tl.	äquivalent 112 G. Tl. KHO
?	?		30 g

$$CaCO_3\colon \frac{100 \,.\, 30}{112} = 26{,}79 \text{ g}$$

$$HCl\colon \frac{72{,}8 \,.\, 30}{112} = 19{,}5 \text{ g, das sind rund 100 g einer 20prozentigen Salzsäure.}$$

Wir fahren mit dem Einleiten von CO_2 fort, bis die Lösung damit vollständig gesättigt ist — kleine prismatische Kristalle von primärem Kaliumkarbonat haben sich ausgeschieden, das durch Vereinigung von K_2CO_3 und H_2CO_3 entstanden ist: $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$. Dieses primäre Kaliumkarbonat ist im Gegensatz zu $CaH_2(CO_3)_2$ eine beständige Verbindung, die in 100 ccm Wasser nur zu 25 g löslich ist. Da nun nach einer analogen Berechnung wie oben die 30 g KHO etwa 54 g $KHCO_3$ liefern, kommen 29 g des Salzes zur Ausscheidung. Wir sammeln dasselbe in einem Trichter (ohne Filter), dessen Öffnung am Grunde lose durch eine kleine Glaskugel oder ein reines Kieselsteinchen verschlossen ist, spülen die Kristalle mit etwas destilliertem Wasser ab und trocknen sie zwischen Filtrierpapier.

Verhalten des $KHCO_3$ beim Erhitzen.

Versuch 15. Kristalle von primärem Kaliumkarbonat werden in einem Reagenzglase erhitzt — die Wandung beschlägt sich mit Wasser, es entweicht außerdem ein Gas, das durch Einleiten in Kalkwasser als CO_2 erkannt wird. $KHCO_3$ zersetzt sich beim Erhitzen nach der Gleichung $2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$, dagegen enthält das in monoklinen Prismen kristallisierende Salz kein Kristallwasser.

Während die Zersetzung des trocknen Salzes erst bei 110° beginnt, erfolgt sie in wäßriger Lösung schon beim Verdunsten, schneller beim Erwärmen.

Von diesem Verhalten macht man im großen eine Anwendung, um technisch gewonnenes durch andere Gase verunreinigtes CO_2, sei es als Verbrennungsprodukt von Koks oder als Zersetzungsprodukt von $CaCO_3$ beim Brennen von Kalkstein, durch Binden an eine konzentrierte Lösung von K_2CO_3 und nachfolgendes Abspalten durch Erhitzen rein zu erhalten.

Wir dampfen die aus Versuch 14 erhaltene Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne und erhalten das sekundäre Karbonat K_2CO_3 in Form eines weißen körnigen an der Luft zerfließenden Pulvers, das gegen 830° schmilzt und in der Glühhitze im Gegensatz zu $CaCO_3$ unzersetzt verdampft. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert es in monoklinen Prismen mit $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser, d. h. auf 2 Mol. K_2CO_3 kommen 3 Mol. H_2O.

Obwohl K_2CO_3 das Neutralisationsprodukt von KHO durch H_2CO_3 ist, reagiert die Lösung des Salzes stark alkalisch. Es gelten nämlich allgemein die Regeln:

starke Basis + schwache Säure = alkalisch reagierendes Salz,
starke „ + starke „ = neutral reagierendes Salz,
schwache „ + starke „ = sauer reagierendes Salz,
schwache „ + schwache „ = unbeständiges Salz oder kein Salz.

Starke Basen sind die der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (Calcium und Baryum) und des Magnesiums; starke Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure; zu den schwachen Säuren gehört neben der Kohlensäure die Phosphorsäure.

Pottasche, ihre Gewinnung.

Das Kaliumkarbonat K_2CO_3 kommt unter dem Namen Pottasche in den Handel und wurde bis in die neuere Zeit aus der Asche der Landpflanzen durch Auslaugen gewonnen. Die Pflanzen bedürfen zu ihrem Gedeihen notwendig des Kaliums, dessen im Ackerboden enthaltene Verbindungen sie assimilieren und zum großen Teil in Salze organischer Säuren überführen; letztere werden, wie organische Verbindungen überhaupt, beim Verbrennen zersetzt und gehen dabei in Karbonat über. Die Asche der Landpflanzen enthält als Hauptbestandteil der löslichen Salze K_2CO_3.

Um mit verhältnismäßig geringem Aufwande aus der Asche das Salz möglichst vollständig auszuziehen, anderseits aber eine möglichst konzentrierte Lösung zu erhalten, wendete man beim Auslaugen das Prinzip des Gegenstromes an. Dasselbe besteht darin, daß man in einer Reihe von Gefäßen mit Asche das erste mit einer bestimmten Menge Wasser auslaugt, mit der erhaltenen noch verdünnten Lösung den Inhalt des zweiten, mit der so angereicherten Lösung den Inhalt des dritten und so fort bis zum letzten, wodurch man je nach der Anzahl der Gefäße und der Menge des angewandten Wassers eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung erhält. Nachdem durch Wiederholung des Verfahrens das erste Gefäß vollständig ausgelaugt ist, wird unter Ausschaltung desselben und Anfügen eines mit frischer Asche beschickten am Ende der Reihe das Verfahren fortgesetzt. Zu einem wirklichen Gegenstrom gestaltet es sich, wenn man in einem geneigten zweckentsprechend konstruierten Bette Wasser abwärts fließen läßt und durch eine mechanische Vorrichtung dem Wasser entgegen die Asche aufwärts bewegt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird eingedampft und der geglühte Rückstand bildet die rohe Pottasche, die durch nochmaliges Lösen in möglichst wenig Wasser gereinigt wird.

Gegenwärtig wird die Pottasche fast ausschließlich aus dem in großen Ablagerungen in Staßfurt vorkommenden Sylvin KCl gewonnen und findet hauptsächlich zur Darstellung des schwer schmelzbaren Kaliglases Verwendung.

Verhalten des CO_2 zu Natronlauge.

Genau dasselbe Verhalten wie zu Kalilauge zeigt CO_2 zu Natronlauge: als Neutralisationsprodukt erhalten wir das in wäßriger Lösung stark alkalisch reagierende sekun-

däre Natriumkarbonat Na_2CO_3, als Sättigungsprodukt das primäre Salz $NaHCO_3$, das bei gew. Temp. in 100 ccm Wasser nur zu etwa 10 g löslich ist und wie $KHCO_3$ beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O und CO_2 in das sekundäre Salz übergeht. Es zeigt in wäßriger Lösung noch schwach alkalische Reaktion und findet in der Medizin als doppeltkohlensaures Natron oder Natrium bicarbonicum (Bullrichs Salz) Verwendung. In Vereinigung mit Weinsäure bildet es das bekannte Brausepulver (stürmische CO_2-Entwicklung).

Soda.

Das sekundäre kohlensaure Natrium Na_2CO_3 kommt als Soda in den Handel und findet wie kein anderes Salz die weitgehendste technische Verwendung. Es wurde zuerst, wie Pottasche aus der Asche der Landpflanzen, aus der Asche von Seepflanzen (Tange), in der Normandie Varec, in England Kelp genannt, gewonnen, bis Leblanc (1794) seine Darstellung aus Steinsalz NaCl lehrte, aus dem es seitdem nach verschiedenen Methoden in ungeheuren Massen produziert wird. Die Soda ist in Wasser zu 20 Teilen in 100 Teilen löslich und kristallisiert aus der stark alkalisch reagierenden Lösung in großen monoklinen Prismen mit 10 Mol. Kristallwasser, ihre Formel ist daher $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$, Kristallsoda. An der Luft verwittern die Kristalle rasch und zerfallen unter Abgabe von Kristallwasser in ein lockeres weißes Pulver, beim Glühen wird alles Wasser abgegeben, es entsteht wasserfreies Karbonat, die calcinierte Soda.

Darstellung von Ätzkali und Ätznatron.

Pottasche und Soda finden eine ausgedehnte Anwendung zur Überführung von Calciumhydroxyd in Ätzkali bezw. Ätznatron nach der Gleichung $Ca(OH)_2 + K_2CO_3 = 2KHO + \underline{CaCO_3}$, für Ätzkali. Man kocht nämlich eine Lösung von 1 G. Tl. K_2CO_3 in 10—12 Tl. Wasser mit einer äquivalenten Menge gelöschten Kalkes in einem eisernen (rostfreien) Kessel — eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit darf mit Salzsäure nicht mehr aufbrausen —, läßt das entstehende unlösliche Calciumkarbonat sich absetzen, dampft die abgegossene klare Lösung in einer Silberschale zur Sirupdicke ein und läßt sie in Stangen gegossen erstarren.

In analoger Weise erfolgt die Darstellung des Ätznatrons.

Verhalten des CO_2 zu einer Ammoniaklösung.

Versuch 16. Wir leiten wie im Versuch 14 in eine konzentrierte Ammoniaklösung CO_2 bis zur Sättigung ein — primäres Ammoniumkarbonat NH_4HCO_3 scheidet sich

---

Die Darstellung der Soda nach dem Leblancschen Verfahren beruht auf der Umsetzung eines Gemisches von Natriumsulfat, Kohle und Kalkstein in der Glühhitze, bei etwa 900°, zu Na_2CO_3, CaS und entweichendes CO_2; hierbei wirkt die Kohle erst reduzierend auf Na_2SO_4, und das entstehende Na_2S setzt sich mit $CaCO_3$ in unlösliches CaS und lösliches Na_2CO_3 um, welches letztere aus der Schmelze nach dem Prinzip des Gegenstromes durch Wasser von 40° ausgelaugt und weiter auf calcinierte Soda oder Kristallsoda verarbeitet wird. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Die Gewinnung des Natriumsulfats aus Steinsalz und Schwefelsäure erfolgt nach den Gleichungen

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$$
$$\text{und } NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl,$$

sie wird in „Sulfatöfen" ausgeführt und liefert als Nebenprodukt Salzsäure, indem mit dem entweichenden HCl Wasser gesättigt wird.

In neuerer Zeit gewinnt man die Alkalien auch durch Elektrolyse wäßriger Lösungen von Sylvin bezw. Kochsalz, wobei man den Kathodenraum vom Anodenraum durch eine poröse Wand, Diaphragma, vollständig trennt. Die nach der Kathode wandernden Kationen spalten hier, unter Abgabe ihrer Elektrizität an den metallischen Leiter, vom Wasser die Hydroxylgruppe ab unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von KHO bezw. NaHO. Das an der Anode frei werdende Chlor wird als Nebenprodukt zur Herstellung von Chlorkalk verwendet.

Dasselbe Verfahren findet ebenso zur Darstellung von Soda aus einer Kochsalzlösung Anwendung, indem man in die alkalische Lösung im Kathodenraum CO_2 leitet und das sich ausscheidende primäre Natriumkarbonat durch Glühen in calcinierte Soda überführt.

als weißes geruchloses in Wasser schwer lösliches Pulver aus nach der Gleichung $NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$. Das Salz hält sich in trocknem Zustande an der Luft unverändert, verliert aber in wäßriger Lösung allmählich CO_2 und verwandelt sich in das sekundäre Salz $(NH_4)_2CO_3$: $2\,NH_4HCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2$, während umgekehrt letzteres in fester Form an der Luft NH_3 verliert (Geruch nach NH_3) und in das primäre übergeht nach der Gleichung $(NH_4)_2CO_3 = NH_4HCO_3 + NH_3$.

Versuch 17. Ammoniumkarbonat wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — unter Abscheidung von Wasser verflüchtigt sich das Salz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; die entweichenden Dämpfe färben rotes Lackmuspapier blau.

Die Ammoniumkarbonate erleiden wie alle Ammoniumverbindungen beim Erhitzen eine Zersetzung und zwar in die gasförmigen Produkte NH_3 und CO_2 neben H_2O, und finden daher wie auch $NaHCO_3$, als „Backpulver" unter dem Namen Hirschhornsalz im Haushalt Verwendung. Hirschhornsalz ist im wesentlichen ein wechselndes Gemenge von primärem und sekundärem Ammoniumkarbonat und wurde früher durch trockne Destillation von Horn, Klauen, Knochen und anderen tierischen Substanzen dargestellt. Gegenwärtig erhält man es durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumchlorid oder -sulfat mit Calciumkarbonat.

Verhalten der Soda zu Salzlösungen.

Versuch 18. Wir fügen in einem Reagenzglase zu einer verdünnten Lösung von Calciumchlorid Sodalösung — es fällt ein gallertartiger Niederschlag von $CaCO_3$ nach der Gleichung $CaCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + \underbrace{CaCO_3}$. Der Niederschlag ist gallertartig-amorph, wird aber nach einiger Zeit körnig-kristallinisch und zwar nimmt er die Formen des Kalkspats an; schneller geht die Umwandlung des amorphen Zustandes in den kristallinischen beim Sieden der Flüssigkeit vor sich, wobei die Kristalle die Form des Arragonits annehmen. Die Kalksinterbildungen aus heißen Quellen bestehen aus Arragonit.

Ein gleiches Verhalten zeigt Soda zu einer Lösung eines Baryumsalzes, Baryumchlorid oder -nitrat — es fällt weißes Baryumkarbonat aus, das sich vom Baryumsulfat durch sein Verhalten zu Salzsäure unterscheidet, durch die es unter Aufbrausen gelöst wird.

Versuch 19. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol Soda — es fällt Ferrokarbonat als weißer voluminöser Niederschlag, der sich bald grün färbt, in Berührung mit Luft dunkler wird und schließlich in rotbraunes Ferrihydroxyd übergeht.

Den Übergang von Ferrokarbonat $FeCO_3$ in Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$ kann man sich so vorstellen, daß im Molekül $FeCO_3$ der Säurerest CO_3 unter Eintritt von H_2O und Abspalten von CO_2 durch die Hydroxylgruppe $(OH)_2$ ersetzt wird, und das entstandene Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$ durch den Sauerstoff der Luft zu Ferrihydroxyd oxydiert wird:

$$\begin{array}{rl|l} FeSO_4 + Na_2CO_3 = & Na_2SO_4 + \underbrace{FeCO_3} & 2 \\ FeCO_3 + H_2O = & Fe(OH)_2 + \overline{CO_2} & 2 \\ 2\,Fe(OH)_2 + H_2O + O = & Fe_2(OH)_6 & \\ \hline \end{array}$$

$$2\,FeSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O + O = \underbrace{Fe_2(OH)_6} + 2\,Na_2SO_4 + 2\,CO_2.$$

Sättigt man eine konzentrierte Kochsalzlösung mit NH_3 und leitet CO_2 unter Druck ein, so scheidet sich primäres Natriumkarbonat als schwerlösliche Verbindung aus. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$$
$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Hierauf gründete Solvay (1866) ein Verfahren der Sodagewinnung, das als Ammoniak-Sodaprozeß bezeichnet wird; dasselbe ist geeignet, das Leblancsche Verfahren ganz zu verdrängen.

Versuch 20. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ Soda — es fällt unter CO_2=Entwicklung sofort rotbraunes Ferrihydroxyd nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O = 3\ Na_2SO_4 + \underbrace{Fe_2(OH)_6} + 3\ CO_2$.

Ferrikarbonat gibt es nicht.

Ein gleiches Verhalten zeigt Soda zur Lösung eines Aluminiumsalzes z. B. Aluminiumchlorid $AlCl_3$ — es fällt Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ als weißer Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Aluminiumoxyd Al_2O_3, d. i. Tonerde übergeht:

$$2\ AlCl_3 + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O = 6\ NaCl + \underbrace{Al_2(OH)_6} + 3\ CO_2$$

$$Al_2(OH)_6 = Al_2O_3 + 3\ H_2O.$$

Ferrihydroxyd und Aluminiumhydroxyd sind so schwache Basen, daß sie mit der schwachen Kohlensäure keine Salze bilden.

Versuch 21. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol $CuSO_4$ Soda — es fällt unter kaum merklicher CO_2=Entwicklung ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet als „Bremer Grün" als Malerfarbe Verwendung findet. Wir erhitzen eine Probe des getrockneten Niederschlages in einem mit Ableitungsrohr versehenen Reagenzglase oder einer „Eprouvette" und leiten das entweichende Gas in Kalkwasser — die Wandung des Gefäßes beschlägt sich mit Wasser, das Kalkwasser wird getrübt, das entweichende Gas ist also CO_2. Der Niederschlag ist demnach eine Verbindung von $Cu(OH)_2$ und $CuCO_3$, also basisches Kupferkarbonat, das dadurch entsteht, daß von je 2 Mol. $CuSO_4$ in dem einen der Säurerest durch CO_3, in dem andern unter Aufnahme von H_2O und Abspaltung von CO_2 durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CuCO_3$$

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2 + CO_2$$

also $2\ CuSO_4 + 2\ Na_2CO_3 + H_2O = 2\ Na_2SO_4 + CuCO_3 . Cu(OH)_2 + CO_2$.

Das basische Karbonat ist durch Glühen in schwarzes Kupferoxyd übergegangen nach der Gleichung $Cu_2CO_3(OH)_2 = 2\ CuO + CO_2 + H_2O$. $Cu_2CO_3(OH)_2$ findet sich in der Natur als Malachit.

Die Salzlösungen einiger anderen Metalle, wie Magnesium, Zink, Blei, werden durch Soda ebenfalls als basische Karbonate gefällt, doch zeigen diese je nach der Temperatur und Konzentration der Lösungen eine wechselnde Zusammensetzung, sie sind im allgemeinen um so basischer, je höher die Temperatur und je größer die Verdünnung der betr. Lösung ist. Das als Anstrichfarbe bekannte Bleiweiß hat annähernd die Zusammensetzung $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$; die in der Medizin angewandte Magnesia alba ist meistens $3MgCO_3 . Mg(OH)_2$. Als gebrannte Magnesia oder Magnesia usta bezeichnet man das durch Glühen der Magnesia alba erhaltene Magnesiumoxyd:

$$3\ MgCO_3 . Mg(OH)_2 = 4\ MgO + 3\ CO_2 + H_2O.$$

Die Lösungen der Metalle zeigen also zu einer Sodalösung, ebenso zu Pottasche ein dreifaches Verhalten. Es werden gefällt

als normale Karbonate: die Erdalkalimetalle (Calcium, Baryum), sowie Eisen und Mangan in den Oxydulsalzen,

als basische Karbonate: Magnesium, Zink, Blei, Kupfer,

als Hydroxyde: Eisen in den Oxydsalzen und Aluminium.

Allgemeine Eigenschaften der Karbonate.

1. Die sekundären Karbonate sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle in Wasser unlöslich,
2. die primären Karbonate der Alkalimetalle sind in Wasser schwer löslich, die anderer Metalle, wie des Calciums, Magnesiums und Eisens existieren nur in CO_2=haltiger Lösung,

3. die Karbonate aller Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle und des Baryums, erleiden in der Glühhitze eine Zersetzung in das Oxyd des betreffenden Metalls und entweichendes Kohlendioxyd,
4. sämtliche Karbonate werden durch andere Säuren unter Aufbrausen von CO_2 in die Salze der betr. Säure übergeführt.

Vorkommen der Karbonate in der Natur.

Karbonate sind in der Natur weit verbreitet und zwar meist als normale, seltener als basische. Die normalen gehören 2 Reihen an, nämlich

I. Reihe, isomorph mit Kalkspat, also rhomboedrisch:

Magnesitspat $MgCO_3$ farblos, selten weiß, meist gelblich bis schwärzlich grau gefärbt, Härte = 4—4,5; spec. G. = 3.

Dolomit (Ca, Mg)CO_3 farblos oder weiß, meist licht gefärbt, H. = 4, sp. G. = 2,9, in dichten Massen ganze Gebirgszüge bildend.

Eisenspat oder Spateisenstein (Siderit) $FeCO_3$, gelblich-grau bis braun, H. = 4, sp. G. = 3,8, liefert vorzügliches Material für die Gewinnung von Eisen und Stahl.

Manganspat $MnCO_3$, rosenrot bis himbeerrot, H. = 4, sp. G. = 3,5.

Zinkspat $ZnCO_3$, farblos, doch oft verschiedenartig gefärbt, H. = 5, sp. G. = 4,1—4,5, in dichten Massen mit anderen Zinkerzen als Galmei eins der wichtigsten Erze zur Gewinnung des Zinks.

II. Reihe, isomorph mit Arragonit, also rhombisch:

Witherit $BaCO_3$, farblos, meist licht graulich oder gelblich gefärbt, H. = 3—3,5 sp. G. = 4,2—4,3.

Cerussit oder Weißbleierz $PbCO_3$, farblos, oft weiß, aber auch grau bis schwarz gefärbt, selten grün oder rot, H. = 3—3,5, sp. G. = 6,5, dient zugleich mit anderen Bleierzen zur Gewinnung von Blei.

Von basischen Karbonaten sind zu erwähnen:

Malachit $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ monoklin, grün, H. = 4, sp. G. = 3,7—4, die dichten Varietäten zu Schmucksachen verarbeitet.

Kupferlasur, $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, monoklin, blau, H. = 3,5—4, sp. G. = 3,7, gehört mit dem Malachit zu den wertvollsten Erzen für die Kupfergewinnung.

Kohlenoxyd, CO.

Läßt man durch Kohlendioxyd andauernd elektrische Funken schlagen, so zersetzt es sich in CO und Sauerstoff, $2CO_2 = 2CO + O_2$; auch beim Erhitzen auf 1300° erleidet es eine teilweise Zersetzung (Dissociation) in dieselben Bestandteile.

Der Kohlenstoff bildet also außer Kohlendioxyd CO_2 noch eine niedere Verbindung mit Sauerstoff, Kohlenmonoxyd CO, schlechthin als Kohlenoxyd bezeichnet. Diese Verbindung tritt auf als Produkt unvollständiger Oxydation, wenn Kohle bei unzureichendem Luftzutritt verbrannt wird, $C + O = CO$, ferner als Reduktionsprodukt von CO_2, z. B. wenn man letzteres über glühende Kohlen leitet, $CO_2 + C = 2\,CO$, wobei, wie aus der Gleichung ersichtlich, aus 1 Vol. CO_2 2 Vol. CO entstehen; auch durch Zerlegung des Wassers mittels Kohlenstoff entsteht CO neben Wasserstoff, wenn man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet, $H_2O + C = CO + H_2$. Dieses Gemenge wird als Wassergas bezeichnet und findet in der Technik zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken Verwendung, namentlich in den Vereinigten Staaten. Bei seiner Gewinnung hat man für hohe Temperatur Sorge zu tragen, da bei Erniedrigung derselben der Vorgang nach der Gleichung $2\,H_2O + C = 2\,H_2 + CO_2$ verläuft.

Eigenschaften des Kohlenoxyds.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas vom sp. G. 14, entsprechend dem Molekulargewichte CO = 28; es hat also die Dichte des Stickstoffs, mit dem es auch in den meisten physikalischen Eigenschaften übereinstimmt, so in Bezug auf

seine geringe Löslichkeit in Wasser und die kritischen Größen, die bei beiden Gasen wenig verschieden sind, nämlich:

die kritische Temp. für CO ist —141°, für N_2 —146°,
der kritische Druck „ „ „ 35 Atm. „ „ 35 Atm.

Das Kohlenoxyd ist aber im Gegensatze zum Stickstoff sehr giftig, es geht mit dem Farbstoff der roten Blutkörperchen, dem Hämoglobin, eine unlösliche Verbindung ein und macht jene unfähig, den eingeatmeten Sauerstoff zu transportieren — es tritt beim Einatmen von CO schon in sehr geringen Mengen der Tod ein. (Verbot der Ofenklappen).

Verhalten zu Wasser, Ameisensäure.

CO erteilt dem Wasser keinerlei saure Eigenschaften, es ist also ein indifferentes Oxyd. Leitet man aber das Gas über erhitztes Natron, so verbindet es sich damit zu HCOONa; destilliert man diese Verbindung mit Schwefelsäure, so erhält man eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark ätzender Wirkung, deren Siedepunkt nahe dem des Wassers liegt; es ist Ameisensäure HCOOH:

$$NaHO + CO = HCOONa$$
$$HCOONa + H_2SO_4 = HCOOH + NaHSO_4.$$

Durch Erwärmen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure kann ihr Wasser entzogen werden — CO entweicht: $HCOOH = H_2O + CO$; das Kohlenoxyd CO kann also als das Anhydrid der Ameisensäure angesehen werden, wie CO_2 das Anhydrid der Kohlensäure ist.

Die Ameisensäure, die in den Giftdrüsen von Hautflüglern und in den Brennesseln enthalten ist, ist der einfachste Vertreter der organischen Carbonsäuren, die sich von den unorganischen Oxysäuren dadurch unterscheiden, daß in ihnen die Hydroxylgruppe OH stets mit der zweiwertigen Carbonylgruppe =CO zu der einwertigen Atomgruppe —COOH, der sogenannten Carboxylgruppe, verbunden ist. Nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann durch Metall unter Bildung eines Salzes ersetzt werden; HCOONa ist also das Natriumsalz der Ameisensäure, Natriumformiat.

Das an den Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom in der Ameisensäure, deren Konstitution durch die Formel $H - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - OH$ ausgedrückt werden kann, kann nicht durch Metall, wohl aber durch beliebige einwertige Atomgruppen, organische Radikale, ersetzt werden, also auch durch die Carboxylgruppe selbst $\begin{array}{c}COOH\\ |\\ COOH\end{array}$; man erhält so den einfachsten Vertreter einer zweibasischen Carbonsäure, welche die Carboxylgruppe zweimal enthält, das ist die Oxalsäure oder Kleesäure, deren Salze als Oxalate zu bezeichnen sind. Das unter dem Namen Kleesalz in den Handel kommende Salz ist primäres Kaliumoxalat C_2O_4HK, das in den Säften des Sauerklees (Oxalis) und des Sauerampfers enthalten ist, es ist, ebenso wie die Oxalsäure selbst, ein starkes Gift. Die Oxalsäure bietet uns das bequemste Mittel zur Darstellung von Kohlenoxyd.

Versuch 22. Wir erhitzen in einem Kochfläschchen Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure — es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf. Indem die Schwefelsäure von der Oxalsäure Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser abspaltet, entweicht ein Gemisch von CO und CO_2: $\begin{array}{c}CO|OH\\ |\\ COO|H\end{array} - H_2O = CO + CO_2$. Wir leiten das Gemisch der beiden Gase mittelst einer Woulffschen Flasche durch konzentrierte Kalilauge — CO_2 wird

Im großen wird Oxalsäure durch Erhitzen von Sägespänen mit Ätznatron auf 248—250° an Natrium gebunden als Natriumoxalat $C_2O_4Na_2$ erhalten; dieses in Wasser leicht lösliche Salz wird durch Umsetzung mit einem Calciumsalz in unlösliches Calciumoxalat C_2O_4Ca übergeführt und hieraus durch Schwefelsäure die freie Oxalsäure abgeschieden, die aus der Lösung mit 2 H_2O in monoklinen Prismen kristallisiert.

absorbiert; das allein entweichende CO lassen wir durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr austreten und entzünden es — es verbrennt mit schön blauer Flamme, die sehr leicht verlischt: $CO + O = CO_2$.

Kohlenoxyd verbindet sich erst bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, besitzt also eine hohe Entzündungstemperatur. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, das besonders bei der Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen bezw. Oxyden eine bedeutende Rolle spielt; anderseits tritt es bei der Reduktion anderer Oxyde, wie Zinkoxyd, durch Kohle als Oxydationsprodukt auf, $ZnO + C = Zn + CO$. Das Kohlenoxyd besitzt eine große Heizkraft und wird daher in besonders konstruierten schachtförmigen „Generatoröfen" dargestellt und findet (mit Stickstoff gemengt) als Generatorgas technische Verwendung. Als Mischgas oder Dowsongas bezeichnet man ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas.

Schwefelkohlenstoff. Wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel zu der dem Kohlendioxyd entsprechenden Verbindung Kohlendisulfid oder Schwefelkohlenstoff CS_2. Indem man die entweichenden Dämpfe in einer kühl gehaltenen Vorlage verdichtet, erhält man die Verbindung als eine farblose, bewegliche, das Licht stark brechende, giftige, erst bei —116° erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und dem spec. Gew. 1,29 bei 0°. CS_2 ist sehr flüchtig und siedet schon bei 47°, es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu CO_2 und SO_2: $CS_2 + 3\ O_2 = CO_2 + 2\ SO_2$.

Versuch 23. Wir füllen einen aufrecht stehenden Glascylinder mit Sauerstoff, indem wir das Ableitungsrohr bis auf den Grund führen, bringen in dem Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff (ev. durch leichtes Erwärmen) zum Verdunsten und mischen die Dämpfe durch mehrmaliges Hin- und Herneigen des mit einer Glasplatte verschlossenen Cylinders mit dem Sauerstoff — das Gemenge explodiert beim Annähern eines glimmenden Spanes heftig.

Schwefelkohlenstoff besitzt eine sehr niedrige Entzündungstemperatur, er ist daher in der Nähe einer Flamme mit Vorsicht zu benutzen.

Schwefelkohlenstoff ist, wie bereits früher gezeigt, ein vortreffliches Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor, desgleichen löst er Jod, Kautschuk und fette Öle, ist aber selbst unlöslich in Wasser und kann daher zur Vermeidung seiner Verdunstung unter Wasser aufbewahrt werden.

Versuch 24. Wir bringen in einem Reagenzglase einige Schüppchen Jod in Wasser zur Lösung — die Flüssigkeit färbt sich schwach braun; Jod ist nur wenig löslich in Wasser. Wir schütteln die von ungelöstem Jod abgegossene Lösung mit Schwefelkohlenstoff — letzterer nimmt eine prächtig violette Färbung an, die darüber stehende wäßrige Flüssigkeit erscheint farblos. Jod ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, doch bleibt ein Teil desselben noch im Wasser gelöst und zwar teilt sich der Stoff zwischen beiden Lösungsmitteln so, daß seine Konzentrationen in beiden ein konstantes Verhältnis aufweisen (Teilungsgesetz). Das Verhältnis ist für Jod in Wasser und Schwefelkohlenstoff 1 : 200 (Ostwald, Grundlinien), d. h. 1 ccm Wasser enthält 200 mal weniger Jod gelöst als 1 ccm Schwefelkohlenstoff, und dieses Verhältnis bleibt innerhalb gewisser Grenzen dasselbe, unabhängig von den Mengen der Lösungsmittel und des gelösten Stoffes.

Sulfo- oder Thiokohlensäure. Wie Kohlendioxyd von Natronlauge unter Bildung von Natriumkarbonat Na_2CO_3 absorbiert wird, so löst sich Schwefelkohlenstoff in einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfid Na_2S, indem es sich mit diesem zu Na_2CS_3 verbindet, $Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$. Na_2CS_3 ist anzusehen als kohlensaures Natrium, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, es ist also ein Sulfosalz, nämlich das Natriumsalz der Sulfo- oder Thiokohlensäure H_2CS_3, die im Gegensatz zur Kohlensäure H_2CO_3 frei

existiert und sich durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Salzes als rotbraune, ölige, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit ausscheidet, $Na_2CS_3 + 2\,HCl = H_2CS_3 + 2\,NaCl$. Die Säure ist nicht beständig, sondern zerfällt langsam in H_2S und CS_2, daher kann CS_2 gewissermaßen als das Anhydrid der Thiokohlensäure angesehen werden. Na_2CS_3 ist Natriumsulfo- oder thiokarbonat.

Auf der langsamen Zersetzung der Thiokohlensäure einerseits und der giftigen Wirkung des entstehenden Schwefelkohlenstoffs neben Schwefelwasserstoff anderseits beruht die Verwendung des Natriumthiokarbonats zur Vertilgung der Reblaus, indem durch Einwirkung der in der Luft und im Boden vorhandenen Kohlensäure aus dem Salze die Thiokohlensäure bezw. ihre Zersetzungsprodukte freigemacht werden:

$$Na_2CS_3 + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2S + CS_2.$$

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Von den außerordentlich zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit Wasserstoff eingeht, und welche in der organischen Chemie, der Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, behandelt werden, sollen nur 3 hervorgehoben werden, nämlich Methan CH_4, Äthylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2.

Methan oder Grubengas.

Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das Grubengas oder Methan CH_4. Wie an früherer Stelle gelegentlich der Wertigkeit der Elemente erwähnt, entsteht es überall, wo organische Stoffe bei Luftabschluß in Verwesung übergehen, z. B. in Kohlenbergwerken und Sümpfen, daher auch Sumpfgas genannt. An vielen Orten, z. B. in Pennsylvanien und bei Baku am kaspischen Meere entströmt es in großen Mengen der Erde und findet dort technische Verwendung. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation organischer Substanzen, insbesondere des Holzes und der Steinkohlen, und ist daher ein wesentlicher Bestandteil des Leuchtgases. „Synthetisch“ wird es erhalten, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspäne leitet, wobei sich das Kupfer mit dem Schwefel zu Kuprosulfid Cu_2S verbindet — CH_4 entweicht:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas, sein spec. Gewicht ist 8, entsprechend dem Molekulargewichte der Verbindung $CH_4 = 16$; es ist also nur etwas mehr als $1/2$ mal so schwer als atmosphärische Luft und demnach ein leichter Kohlenwasserstoff. Es brennt mit schwach leuchtender Flamme: $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$ und gibt mit Luft gemengt ein heftig explodierendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlengruben). Aus der Verbrennungsgleichung ergibt sich, daß 1 Vol. Methan zu seiner Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff also 10 Vol. Luft braucht. Damit das Gemenge explosiv bleibt, darf es nicht weniger als 6 und nicht mehr als 14 Vol. Luft auf 1 Vol. Methan enthalten. Gemenge, die außerhalb dieser Grenzen liegen, können zwar durch Erhitzen zur Reaktion gebracht werden, explodieren aber nicht mehr, weil die Flamme verlischt, auch wenn man an einer Stelle Entzündung bewirkt hat (Ostwald). Infolge der Verdünnung wird die Temperatur der nächstliegenden Gasteilchen unter ihre Entzündungstemperatur herabgesetzt.

Äthylen oder ölbildendes Gas, C_2H_4.

Das Äthylen entsteht neben Methan bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen und anderen Kohlenstoffverbindungen und ist daher ebenfalls im Leuchtgase enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Erwärmen von 1 G. Tl. Alkohol mit 6 G. Tl. konzentrierter Schwefelsäure. Alkohol hat die Zusammensetzung C_2H_5OH; durch Einwirkung von Schwefelsäure wird ihm Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entzogen — C_2H_4 entweicht: $C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4$.

Das Äthylen ist ein farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes Gas. Sein specifisches Gewicht wird experimentell gleich 14 gefunden, mithin ist sein Molekulargewicht = 28, seine Formel ist also nicht CH_2, sondern C_2H_4 oder $\begin{matrix} C = H_2 \\ \| \\ C = H_2 \end{matrix}$

(Strukturformel); da es fast so schwer wie atmosphärische Luft ist, gehört es zu den schweren Kohlenwasserstoffen. Durch Abkühlung und Druck (krit. Temp. + 10°, krit. Druck 51,7 Atm.) kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, deren Siedepunkt bei —102° liegt, und da es beim Verdunsten nicht fest wird — es erstarrt erst im siedenden Sauerstoff — so eignet es sich zur Verflüssigung anderer Gase. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es zunächst in Methan und freien Kohlenstoff zerlegt wird: $C_2H_4 = CH_4 + C$; das Methan verbrennt zuerst und bringt die Kohlenteilchen zum Glühen, die dann zu CO_2 verbrennen. Die Leuchtkraft des Leuchtgases ist vorwiegend durch die Anwesenheit dieses Gases bedingt. Mit Chlor gibt es die ölartige Verbindung $C_2H_4Cl_2$, Äthylenchlorid, und wird daher auch ölbildendes Gas genannt.

Acetylen, C_2H_2.

Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, der durch direkte Vereinigung des Kohlenstoffs mit freiem Wasserstoff erhalten werden kann, nämlich im elektrischen Flammenbogen, den man zwischen 2 Kohlenspitzen in einem mit Wasserstoff gefüllten Glaskolben oder Cylinder übergehen läßt.

Das reine Acetylen ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch (nach Ostwald geruchlos), in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol; es gehört wie Äthylen zu den schweren Kohlenwasserstoffen, da es mit dem specifischen Gewicht 13 nur wenig leichter als Luft ist, seine Strukturformel ist $\begin{matrix} C - H \\ ||| \\ C - H \end{matrix}$. Es wird sehr leicht durch Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid CaC_2 gewonnen unter gleichzeitiger Bildung von gelöschtem Kalk nach der Gleichung $CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$. Das auf diese Weise gewonnene Acetylen ist mannigfach verunreinigt, u. a. durch Phosphorwasserstoff PH_3, der aus dem im Calciumkarbid enthaltenen Phosphorcalcium Ca_3P_2, in analoger Weise wie C_2H_2 aus CaC_2, entsteht: $Ca_3P_2 + 6\,H_2O = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,PH_3$; es besitzt daher einen penetranten Geruch.

Versuch 25. Wir bringen in eine Schale mit Wasser, das zur Vermeidung einer zu stürmischen Entwicklung etwa 20 % Zucker gelöst enthält, einige Stückchen Calciumkarbid, stülpen einen mit Ableitungsrohr versehenen Trichter darüber und entzünden, nachdem die Luft unter dem Trichter ausgetrieben ist, das Gas, das wir durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen austreten lassen — es brennt mit hellleuchtender stark rußender Flamme. Unter Anwendung eines besonders konstruierten Brenners mit 2 feinen einander schräg zugewendeten Öffnungen verbrennt das Gas mit blendend weißem Licht, wie durch den Versuch mit dem Acetylenapparat gezeigt wird.

Acetylenlicht spielt durch das seit dem Jahre 1894 eingeführte Calciumkarbid im Beleuchtungswesen eine bedeutende Rolle und dient unter anderem namentlich zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen.

Da das Acetylen sich zugleich mit dem Methan und Äthylen bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bildet, ist es ebenfalls im Leuchtgase enthalten; es erteilt ihm den durchdringenden Geruch und steigert die Leuchtkraft der Flamme.

Leuchtgas.

Versuch 26. Wir bringen in einer Retorte, die mit einer doppelt tubulierten mit Ableitungsrohr versehenen Vorlage luftdicht verbunden ist, kleine Steinkohlenstückchen zu starkem Glühen — Dämpfe entweichen, die sich zum Teil in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichten, zum Teil als Gase aus dem Ableitungsrohre entweichen. Die Flüssigkeit in der Vorlage besteht aus 2 Schichten, nämlich dem dicken schwarzbraunen am Boden sich ansammelnden Steinkohlenteer und einer darüber lagernden wäßrigen ammoniakhaltigen Flüssigkeit, dem Gaswasser, (vergl. I S. 32), das entweichende Gas ist Leuchtgas, das wir durch eine feine Spitze austreten lassen und entzünden. Wird die trockne Destillation, die in dem Versuch im kleinen zur Anschauung

gebracht wird, bei genügend hoher Temperatur lange genug fortgesetzt, so bleibt in der Retorte Kohlenstoff in Form von Koks als ein 4tes Produkt zurück.

Bei der Gewinnung des Leuchtgases im großen handelt es sich im wesentlichen darum, die entstehenden Produkte in angemessener Weise von einander zu trennen und das Gas von störenden bezw. schädlichen Beimengungen zu reinigen. Der Verlauf des Verfahrens ist kurz folgender: Steinkohlen werden in zerkleinertem Zustande in horizontal liegenden röhrenförmigen Retorten von elliptischem Querschnitt geglüht. Die zunächst gasförmig entweichenden Produkte werden durch senkrecht stehende Röhren in die cylindrische Teervorlage (Hydraulik) geleitet, wo der größte Teil des Teers abgeschieden wird und kontinuierlich in ein Bassin abfließt; hierauf gelangen die Gase mit einer Temperatur von etwa 60° in die Kondensatoren, ein System von senkrechten von kaltem Wasser umspülten Röhren, in denen die Reste von Teer abgeschieden werden. Die weitere Fortführung der Gase erfolgt nun durch eingeschaltete Saug- bezw. Druckapparate, die Exhaustoren. Diese treiben das Gas durch mehrere hinter einander liegende mit Koks gefüllte Eisenblechcylinder, die Skrubber, in denen durch entgegenströmendes Wasser Ammoniak und Ammonverbindungen abgeschieden werden. Das soweit gereinigte Gas enthält noch Schwefelverbindungen, insbesondere H_2S, sowie Verbindungen von Kohlenstoff und Stickstoff neben CO_2. Um es hiervon zu befreien, leitet man es durch die Reiniger, das sind luftdicht geschlossene eiserne Kasten, in denen auf übereinander liegenden Hürden ein Gemisch von Sägespänen und Raseneisenstein, $Fe(OH)_3$, ausgebreitet ist. Die Abscheidung des Schwefelwasserstoffs erfolgt nach der Gleichung $2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O$. Soll gleichzeitig vorhandenes CO_2 entfernt werden, so mischt man der Reinigungsmasse gelöschten Kalk bei. (Regeneration der Reinigungsmasse durch Lagern von Fe_2S_3 an der Luft, wobei unter Mitwirkung der Feuchtigkeit wieder $Fe(OH)_3$ entsteht n. d. Gl. $2\,Fe_2S_3 + 3\,O_2 + 6\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3 + 6\,S$). Das auf diese Weise von fremden Bestandteilen befreite Gas wird in einem Gasbehälter, Gasometer, gesammelt und von hier nach den Verbrauchsstellen geleitet. Zur Feststellung des Konsums dienen sinnreich eingerichtete Gasuhren.

Das Leuchtgas besteht durchschnittlich aus 52 % Wasserstoff, 33 % Methan, 4 % schweren Kohlenwasserstoffen wie Äthylen, Acetylen und „Abkömmlingen" dieser Verbindungen, 3 % Kohlenoxyd und 3 % Kohlendioxyd und Stickstoff. Die Helligkeit der Gasflammen wird bedingt durch die schweren Kohlenwasserstoffe; wird bei der Destillation die Temperatur zu hoch gehalten, so spalten diese sich in Methan und freien Kohlenstoff (Retortenkohle), wobei das Gas an Leuchtkraft Einbuße erleidet. Seinen Geruch verdankt es dem Acetylen, seine Giftigkeit ist hauptsächlich durch vorhandenes Kohlenoxyd bedingt.

Natur der Flamme.

Jede chemische Vereinigung eines Stoffes mit einem Gase, welche von einer Lichtentwicklung begleitet ist, bezeichnen wir als Verbrennung. Manche Stoffe, wie Schwefel und Phosphor, und von den Metallen Magnesium und Zink, verbrennen mit Flamme; sie haben die gemeinsame Eigenschaft, bei der Verbrennungstemperatur in den gasförmigen Zustand überzugehen. Stoffe wie Kohle, Eisen, Kupfer gehen beim Verbrennen nicht in Dampfform über, sie verbrennen ohne Flamme nur unter Erglühen. Organische Stoffe wie Holz, Steinkohle, Talg, Stearin u. dgl. sind zwar selbst nicht flüchtig, brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einfluß der Hitze in brennbare gasförmige Verbindungen zersetzt werden, wie man sich leicht durch Entzünden eines Holzspanes oder Fidibus über dem Cylinder einer brennenden Lampe überzeugen kann. Die Flamme ist daher nichts anderes als ein verbrennendes zum Glühen erhitztes Gas.

Verbrennung — eine relative Erscheinung.

Versuch 27. Ein gewöhnlicher bauchig erweiterter Lampencylinder kann durch einen doppelt durchbohrten Korken verschlossen werden. Durch die eine Durchbohrung führen wir ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an die Gasleitung angeschlossen

wird, durch die andere einen etwa 5 mm weiten etwas höher reichenden Korkbohrer, der mit der Luft kommuniziert. Wir entzünden das an der Mündung des etwas ausgezogenen Glasrohres austretende Gas und verschließen den in einem Retortenhalter senkrecht gehaltenen Cylinder mit dem Korken; sodann lassen wir allmählich reichlicher Leuchtgas zuströmen und bemerken, daß die Flamme sich von der Mündung des Glasrohres abhebt und langsam in die Höhe steigt, wobei sie auch auf die Mündung des Korkbohrers überspringt — wir haben dann die Erscheinung, daß im Cylinder Luft in Leuchtgas, außerhalb Leuchtgas an der Luft brennt. Ebenso wie Luft bezw. Sauerstoff in Leuchtgas brennt, brennt auch Sauerstoff oder Chlor in Wasserstoff, wie durch entsprechende Versuche gezeigt werden kann. Auch feste Verbindungen, welche, wie chlorsaures Kalium, leicht Sauerstoff zur Verbrennung hergeben, sind in diesem Sinne in einem brennbaren gasförmigen Mittel brennbar.

Versuch 28. Wir lassen an einer Gaslampe mit „Argandbrenner" Leuchtgas in den Cylinder eintreten und entzünden es an der Mündung desselben; sodann erhitzen wir mittels Verbrennungslöffels in der Flamme chlorsaures Kalium bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung und senken darauf den Löffel in den mit Leuchtgas gefüllten Cylinder — das chlorsaure Kalium verbrennt mit glänzender violett gefärbter Sauerstoffflamme.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird hauptsächlich durch die Natur der in ihr enthaltenen glühenden Substanzen und durch ihre Temperatur bedingt. Glühende Gase, wie Wasserstoff und Grubengas, brennen mit schwach leuchtender Flamme, ebenso brennt Schwefel an der Luft mit wenig leuchtender, dagegen in reinem Sauerstoff mit glänzender Lichtentwicklung, was darauf zurückzuführen ist, daß im letzteren Falle die Verbrennungstemperatur eine höhere ist als im ersteren, wo ein Teil der Wärme zum Erhitzen des verdünnenden Stickstoffs verbraucht wird; auch die Helligkeit der Acetylenflamme beruht auf ihrer hohen Temperatur. Die festen Stoffe, die das Leuchten bedingen, können verschiedener Natur sein. Beim Verbrennen von Phosphor und Magnesium sind es die Verbrennungsprodukte selbst, welche ins Glühen geraten; im Drummondschen Kalklicht leuchtet das zur Weißglut erhitzte Calciumoxyd, im Auerschen Gasglühlicht das aus Thoriumoxyd und 1 % Ceroxyd bestehende Gewebe des „Strumpfes", das durch eine verhältnismäßig kleine nicht leuchtende Flamme zu lebhaftem Glühen gebracht wird. In unseren gewöhnlichen Kerzen-, Öl- oder Gasflammen endlich sind es ausgeschiedene zur Weißglut erhitzte Kohlenstoffteilchen, die das Leuchten bewirken.

Die Kerzenflamme.

Versuch 29. Wir entzünden eine Stearinkerze — die Flamme läßt 3 Teile unterscheiden, nämlich einen inneren dunklen Kern, eine denselben umgebende leuchtende Hülle und einen äußeren sehr wenig leuchtenden Saum. Wir führen in den dunklen Kern das eine Ende einer zweifach gebogenen dünnen Glasröhre — am anderen Ende des Röhrchens lassen sich austretende Gase entzünden; der dunkle Kern besteht aus unverbrannten Gasen, den Zersetzungsprodukten des Stearins, das in flüssigem Zustande im Dochte aufsteigt und in der Flamme in ähnlicher Weise wie bei der trocknen Destillation zersetzt wird. Wir halten endlich in die leuchtende Hülle einen Porzellandeckel — er berußt; die Hülle enthält glühende Kohlenstoffteilchen, die durch Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe insbesondere des Äthylens frei geworden; im äußersten von der Luft umgebenen Saume findet vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu CO_2 statt.

Thorium und Cer sind 2 seltene dem Zinn bezw. Aluminium nahestehende Metalle, die in einigen skandinavischen, amerikanischen, z. T. auch grönländischen Mineralien vorkommen. Sie verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit noch intensiverem Lichte als Magnesium, daher werden ihre Oxyde zur Herstellung der Auerschen Glühstrümpfe verwendet. Indem man die aus Baumwolle hergestellten Strümpfe mit den Lösungen der Nitrate dieser Metalle durchtränkt und nach dem Trocknen verglüht, bleiben ihre Oxyde in Form des Gewebes in sehr fein zerteiltem Zustande zurück und liefern die zum Gebrauch fertigen Glühstrümpfe.

Flammen, deren Leuchten durch glühenden Kohlenstoff bedingt ist, können entleuchtet werden, wenn man den Kohlenstoff schon innerhalb der Flamme zum Verbrennen bringt, was durch Zuführung von Luft erreicht werden kann, indem man entweder in die Flamme Luft bezw. Sauerstoff hineinbläst z. B. unter Anwendung des Lötrohres oder einer Gebläselampe, oder indem man das zu verbrennende Gas mit so viel Sauerstoff mischt, als zur vollständigen Verbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs erforderlich ist, wie es durch den „Bunsenschen Brenner" erreicht wird. Mit dem Bunsenschen Brenner kann man, wie der Versuch lehrt, nach Belieben eine leuchtende oder nichtleuchtende Flamme erzeugen, je nachdem man die Zuglöcher schließt oder öffnet. Läßt man zu viel Luft zuströmen, so schlägt die Flamme zurück und brennt nur an der Austrittsstelle des Gases weiter, gleichzeitig macht sich über dem Brenner ein Geruch nach Acetylen bemerkbar.

Grubengas und Wassergas, die mit nicht leuchtender Flamme brennen, werden für Beleuchtungszwecke mit schweren Kohlenwasserstoffen gemischt (Karburieren der Gase).

Die leuchtende und die nicht leuchtende Flamme zeigen in ihrer Wirkung gewisse Verschiedenheiten. Zunächst ist die nicht leuchtende Flamme heißer als die leuchtende, da durch die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs mehr Wärme frei und keine verbraucht wird, um die Kohlenstoffteilchen im Glühen zu erhalten; ferner sind die chemischen Wirkungen der beiden Flammen verschieden. Die nicht leuchtende Flamme übt infolge eines Überschusses an Sauerstoff eine oxydierende Wirkung aus, sie ist eine Oxydationsflamme, während die leuchtende mit ihrem Überschuß an glühendem Kohlenstoff reduzierend wirkt, sie ist eine Reduktionsflamme.

Versuch 30. Eine an einem Platindrahtöhr in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenschen Brenners hergestellte durch Kupferoxyd grün gefärbte Phosphorsalzperle (vergl. I S. 38) wird in der leuchtenden Flamme des Brenners aufs neue geglüht — sie schmilzt und zeigt sich nach dem Erkalten rot gefärbt. Das Kupferoxyd CuO ist durch den glühenden Kohlenstoff der Reduktionsflamme zu rotem Kupferoxydul Cu_2O reduziert, das in der Perle mit roter Farbe gelöst bleibt.

Auch mittels des Lötrohres kann man in der leuchtenden Flamme je nach der Stärke des zugeführten Luftstromes und der Stellung der Lötrohrspitze eine leuchtende (reduzierende) oder nicht leuchtende (oxydierende) Flamme erzeugen.

Entzündungstemperatur.

Wir wissen, daß jeder Körper zu seiner Entzündung einer gewissen Temperatur, der Entzündungstemperatur, bedarf, unterhalb deren er nicht zu brennen vermag. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme neue Teilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden.

Versuch 31. Wir drücken die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenschen Brenners mittels eines engmaschigen Drahtnetzes bis zur Hälfte nieder — die Flamme breitet sich an der Unterseite des Netzes aus, ohne das Netz zu durchdringen. Ferner halten wir das wieder abgekühlte Drahtnetz in einiger Entfernung über die Mündung des Brenners, lassen das Gas ausströmen und entzünden es oberhalb des Netzes — es brennt nur hier weiter, ohne daß die Flamme sich nach unten fortpflanzt. In beiden Fällen wird die Flamme durch den guten Wärmeleiter unter die Entzündungstemperatur des Gases abgekühlt, so daß das Gas weder oberhalb noch unterhalb des Netzes zur Entzündung kommt, so lange dasselbe sich nicht hinreichend erhitzt hat.

Die Davysche Sicherheitslampe.

Auf diesem Verhalten beruht die Einrichtung der Davyschen Sicherheitslampe und ihre Anwendung in Kohlenbergwerken zur rechtzeitigen Erkennung schlagender Wetter.

Verhalten des Kohlenstoffs zu Stickstoff, Cyan.

Der Kohlenstoff zeigt dem freien Stickstoff gegenüber dasselbe Verhalten wie zu Wasserstoff, d. h. er verbindet sich mit ihm erst bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Läßt man in einem von Stickstoff durchströmten Cylinder zwischen den Kohleelektroden eines starken elektrischen Stromes den Flammenbogen übergehen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff (analog der Verbindung C_2H_2) zu C_2N_2, einer Verbindung, die man als Cyan bezeichnet. Die Vereinigung erfolgt schon bei erheblich niederer Temperatur bei Gegenwart eines Metalles wie Kalium, wobei die Verbindung KCN, Cyankalium, entsteht, z. B. wenn man Stickstoff über ein stark erhitztes Gemisch von Kohle und Pottasche leitet, oder wenn stickstoffhaltige Kohle (Tierkohle) mit Pottasche zusammen erhitzt wird.

Das Cyankalium bildet eine weiße leicht schmelzbare Masse, die in Stangen gegossen in den Handel kommt; sie zerfließt an der Luft, ist also in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch. Erwärmt man Cyankalium mit Schwefelsäure und verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer kühl gehaltenen Vorlage, so erhält man eine farblose bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch (nach bittern Mandeln), welche bei 27° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $KCN + H_2SO_4 = HCN + KHSO_4$.

HCN ist die Flüssigkeit, es ist Cyanwasserstoff, seine Lösung in Wasser heißt Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, Cyankalium ist also das Kaliumsalz dieser Säure.

Die Blausäure ist eine der schwächsten Säuren und reagiert kaum sauer, sie wird daher aus dem Cyankalium schon durch die Kohlensäure der Luft abgeschieden — Cyankalium riecht also ebenfalls nach bittern Mandeln. Blausäure und Cyankalium gehören zu den stärksten Giften.

In den Verbindungen KCN und HCN spielt die Cyangruppe CN die Rolle eines einwertigen Metalloids (Cy), wie Chlor in den Verbindungen KCl u. HCl, sie ist ein einwertiges Radikal. Ihre Verbindungen werden, entsprechend den Chloriden, als Cyanide bezeichnet.

KCN od. KCy ist Kaliumcyanid,
HCN od. HCy ist Wasserstoffcyanid.

Die Blausäure verhält sich Basen und Oxyden gegenüber ganz so wie Salzsäure, vorausgesetzt, daß das entstehende Salz in Wasser löslich ist. Läßt man die Säure auf Quecksilberoxyd einwirken, so wird dieses gelöst nach der Gleichung

$$HgO + 2\,HCN = H_2O + Hg\,(CN)_2.$$

$Hg(CN)_2$ ist Mercuricyanid, in 8 Teilen kaltem Wasser löslich, es kristallisiert aus der Lösung in tetragonalen Prismen (Nadeln) und zerfällt beim Glühen in Quecksilber und freies Cyan $(CN)_2$, ganz so wie Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff, nach der Gleichung $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$ (Darstellung des Cyans).

Das freie Cyan ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches, sehr giftiges Gas, das entzündet mit purpurroter Flamme verbrennt: $C_2N_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2$; dabei entwickelt es ebenso wie Acetylen große Wärmemengen, da es wie jenes aus seinen Elementen sich unter Wärmeaufnahme bildet. Sein specifisches Gewicht wird

In den bittern Mandeln, sowie in den Kernen von Äpfeln, Birnen, Pfirsichen, Pflaumen, Kirschen u. a. findet sich ein Stoff, Amygdalin, der unter dem Einfluß eines gleichfalls anwesenden als Katalysator wirkenden „Ferments", des Emulsins, bei Gegenwart von Wasser in Blausäure, Zucker und ein flüchtiges Öl, Bittermandelöl, zerlegt wird. Werden also bittere Mandeln zerdrückt, so wirken die genannten Stoffe auf einander ein — die bittern Mandeln riechen nach Blausäure.

Verbindungen, die wie C_2H_2, C_2N_2 und auch CS_2 aus den freien Elementen unter Absorption von Wärme entstehen, heißen endothermische. Die aufgenommene „Verbindungswärme", vergleichbar der Schmelz- od. Verdampfungswärme fester bezw. flüssiger Körper, ist in der Verbindung als chemische Energie aufgespeichert und wird bei Umsetzungen irgend welcher Art z. B. beim Verbrennen derselben wieder frei. Die Verbrennungswärme des Acetylens ist um diesen Betrag des Energieüberschusses größer als die seiner Bestandteile zusammengenommen. Endothermische Verbindungen sind daher zum großen Teil explosiver Natur, d. h. wenn ihre Zer-

experimentell gleich 26 gefunden, mithin ist das Molekulargewicht der Verbindung 52, entsprechend der Formel C_2N_2. Die Atomgruppe CN, welche noch eine freie Affinität besitzt, $-C \equiv N$, kann frei ebenso wenig vorkommen wie das Chloratom Cl, sondern nur in der Verbindung $N \equiv C - C \equiv N$, d. i. $(CN)_2$, das freie Cyan wird daher auch als Dicyan bezeichnet.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Kaliumcyanids ist die, sich mit unlöslichen Cyaniden anderer Metalle zu löslichen Verbindungen, den sogenannten Doppelcyaniden, zu vereinigen. Doppelcyanide.

Versuch 32. Wir fügen in einem Reagenzglase zu einer verdünnten Lösung von Silbernitrat einen Tropfen einer Kaliumcyanidlösung — es entsteht durch Austausch der Metalle ein weißer Niederschlag von Silbercyanid AgCy; wir fügen mehr Kaliumcyanid hinzu — der Niederschlag löst sich wieder auf, indem AgCy mit KCy das lösliche Doppelcyanid KCy . AgCy bildet. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen

$$AgNO_3 + KCy = KNO_3 + \underbrace{AgCy}$$

$$AgCy + KCy = KAgCy_2.$$

$KAgCy_2$ ist Kaliumsilbercyanid, dessen Lösung in der „Galvanostegie" eine Rolle spielt und bei der galvanischen Versilberung das „Silberbad" bildet. Dieselbe Rolle spielt bei der galvanischen Vergoldung das Kaliumgoldcyanid $KAuCy_4$, d. i. $KCy . AuCy_3$. Da Kaliumcyanid auch Gold selbst zu einem Doppelcyanid löst, findet es bei der Gewinnung des Goldes aus goldhaltigem Sande Verwendung.

Dasselbe Verhalten wie zu Gold zeigt eine Kaliumcyanidlösung zu Eisen und dessen Salzen: Kaliumcyanid löst Eisen und alle Verbindungen desselben, selbst das unlösliche Ferrosulfid FeS. Gelbes Blutlaugensalz.

Versuch 33. Wir fügen zu einer Lösung von Kaliumcyanid einen Tropfen einer Eisenvitriollösung — es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der sich beim Vermischen mit der übrigen Lösung mit gelblicher Farbe löst. Der Vorgang ist vergleichbar dem des vorigen Versuches und kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$FeSO_4 + 2\,KCy = K_2SO_4 + \underbrace{FeCy_2} \text{ (Ferrocyanid)}$$

$$FeCy_2 + 4\,KCy = K_4FeCy_6.$$

K_4FeCy_6 ist das entstehende Doppelcyanid, nämlich Kaliumferrocyanid, das als gelbes Blutlaugensalz in den Handel kommt. Es wird fabrikmäßig durch Glühen verkohlter stickstoffhaltiger tierischer Substanzen, wie Blut, Horn, Lederabfälle u. dgl., mit Pottasche und Eisen dargestellt. Hierbei verbindet sich das Kalium der Pottasche mit dem Kohlenstoff und Stickstoff zu Kaliumcyanid und das Eisen mit dem in den tierischen Substanzen stets enthaltenen Schwefel zu Ferrosulfid, das Glühprodukt enthält also FeS neben KCy, welches letztere durch Alkohol ausgezogen werden kann. Erst durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser entsteht die Verbindung K_4FeCy_6 nach der Gleichung

$$FeS + 6\,KCy = K_2S + K_4FeCy_6.$$

Gegenwärtig wird das gelbe Blutlaugensalz als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation aus den Reinigungsmassen der Gasanstalten gewonnen.

---

setzung auf irgend eine Weise eingeleitet wird, setzt sie sich durch die ganze Masse mit großer Geschwindigkeit unter Abgabe des Energieüberschusses fort. Acetylen und Cyan zersetzen sich unter Explosion, wenn man in ihnen eine geringe Menge von Knallquecksilber (Zündstoff der Zündhütchen) entzündet, Acetylen aber nur bei einem höheren Druck von etwa 2 Atmosphären und darüber, bei gewöhnlichem Druck ist es nicht explosiv. Die Zahl der endothermischen Verbindungen ist verhältnismäßig gering; in der Regel erfolgt die Vereinigung von Elementen unter Freiwerden von Wärme, wie bei allen Verbrennungen und anderen chemischen Vorgängen beobachtet wird. Die auf diese Weise unter Energieverlust entstehenden Verbindungen heißen im Gegensatz zu den endothermischen exothermische, wie H_2O, CO_2, HCl usw.

Eigenschaften.

Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus wäßriger Lösung mit 3 Mol. H_2O in großen gelben tetragonalen Pyramiden mit vorherrschendem Pinakoid 0 P (Roscoe) und löst sich in 3 bis 4 Teilen Wasser.

Verhalten beim Erhitzen.

Versuch 34. Zerstoßenes gelbes Blutlaugensalz wird in einem Reagenzgläschen in der Flamme eines 4 strahligen Brenners erhitzt — die Wandung des Röhrchens beschlägt sich mit Wasser, Kristallwasser wird frei; dasselbe wird bei 100° vollständig abgegeben, wir erhalten das entwässerte Salz als weißes Pulver. Wir erhitzen stärker zur Rotglut — am Grunde sammelt sich eine dunkle feste und darüber eine geschmolzene weiße Masse an. Letztere fließt beim Neigen des Gläschens in demselben hinab und kann unter Umständen ausgegossen werden; sie erweist sich durch den Geruch und das Verhalten ihrer Lösung zu Lackmuspapier und einer Höllensteinlösung als Kaliumcyanid. Die Zersetzung wird eine vollständigere, wenn wir das Glühen nicht in einem leicht schmelzbaren Glasröhrchen, sondern in einem eisernen Löffel vornehmen, aus welchem das geschmolzene Kaliumcyanid leichter abgegossen werden kann.

Gelbes Blutlaugensalz zersetzt sich beim Glühen in seine Bestandteile, Kaliumcyanid und Ferrocyanid, welches letztere in Eisenkarbid FeC_2 und Stickstoff zerfällt:

$$K_4FeCy_6 = 4\,KCy + FeC_2 + N_2,$$

es dient daher zur Darstellung des Kaliumcyanids und bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung aller anderen Cyanverbindungen.

Verhalten zu Natronlauge.

Versuch 35. Wir fügen in einem Reagenzglase zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz Natronlauge — es tritt keine Veränderung ein, das Eisen wird nicht als Ferrohydroxyd gefällt; die Verbindung K_4FeCy_6 zeigt also nicht das Verhalten eines Ferrosalzes.

Verhalten zu Salzsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure.

Versuch 36. Wir fügen zu einer konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz starke Salzsäure — es entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag, der an der Luft rasch blau wird. Indem sich das Kalium des Blutlaugensalzes mit dem Wasserstoff der Salzsäure austauscht — $K_4FeCy_6 + 4\,HCl = H_4FeCy_6 + 4\,KCl$ —, entsteht die Verbindung H_4FeCy_6, und nicht, wie man erwarten könnte, Wasserstoffcyanid. Da nun anderseits das gelbe Blutlaugensalz auch nicht giftig ist, ist die Cyangruppe des Salzes ebenso wenig wie das Eisen fähig, für sich irgend welche andere Verbindungen einzugehen, sondern sie ist mit dem Eisen zu der „komplexen" Ferrocyangruppe $FeCy_6$ verbunden, die die Rolle eines 4 wertigen Säurerestes spielt, vergleichbar der 2 wertigen Platinchlorgruppe $PtCl_6$ in H_2PtCl_6 bezw. $(NH_4)_2PtCl_6$ Platinsalmiak (vergl. I S. 34).

H_4FeCy_6, Wasserstoffferrocyanid, ist seiner chemischen Natur nach eine Säure, also Ferrocyanwasserstoffsäure, und Kaliumferrocyanid K_4FeCy_6 ist das Kaliumsalz dieser Säure.

Komplexe Atomgruppen treten nur in Salzen, bezw. Säuren auf und bilden gewöhnlich den elektronegativen Bestandteil, das Anion (Säurerest) derselben, seltener den elektropositiven; sie sind außerdem dadurch charakterisiert, daß das nie fehlende Metall und der mit diesem verbundene Bestandteil durch die gewöhnlichen Reaktionen ohne Zersetzung des Salzes im allgemeinen nicht nachgewiesen werden können. So wird durch Erwärmen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure zwar Blausäure entwickelt, aber nur infolge einer Zersetzung des Salzes, indem im Molekül K_4FeCy_6 durch die Schwefelsäure 3 KCy unter Bildung von HCy und K_2SO_4 bezw. $KHSO_4$ abgespalten werden, wobei das Salz in die unlösliche Verbindung $KFeCy_3$ übergeht, $2\,K_4FeCy_6 + 3\,H_2SO_4 = 6\,HCy + 3\,K_2SO_4 + 2\,KFeCy_3$. Salze und Säuren, die komplexe Atomgruppen enthalten, heißen komplexe Verbindungen. Eine solche komplexe Verbindung ist auch $KAgCy_2$, Kaliumsilbercyanid, mit dem einwertigen Anion $AgCy_2$ der Silbercyangruppe; in seiner Lösung bringt Kochsalz keinen Niederschlag von Silberchlorid hervor.

Wie durch Kalium kann der Wasserstoff der Ferrocyanwasserstoffsäure durch jedes beliebige andere Metall ersetzt werden. Von besonderem analytischem z. T. auch technischem Interesse sind die Eisensalze der Säure.

Eisensalze der Säure.

Versuch 37. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol einige Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz — es fällt das Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure als hellblauer Niederschlag, indem sich je 2 einwertige Kaliumatome gegen ein 2-wertiges Eisenatom des Eisenvitriols austauschen:

$$2\,FeSO_4 + K_4FeCy_6 = 2\,K_2SO_4 + Fe_2FeCy_6.$$

Fe_2FeCy_6 ist der Niederschlag, der an der Luft schnell dunkelblau wird, es ist Ferroferrocyanid.

Wir führen denselben Versuch mit einer Lösung von Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ aus — es fällt sofort ein dunkelblauer Niederschlag, nämlich das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Hierbei tauschen sich je 6 Kaliumatome gegen ein 6wertiges Doppelatom Fe_2 aus, das der leichteren Unterscheidung wegen mit durchstrichenem einfachem Zeichen Fe geschrieben werden soll.

Die Umsetzung erfolgt somit nach der Gleichung

$$2\,Fe(SO_4)_3 + 3\,K_4FeCy_6 = 6\,K_2SO_4 + Fe_2(FeCy_6)_3,$$

der dunkelblaue Niederschlag ist $Fe_2(FeCy_6)_3$, Ferriferrocyanid, das als Berliner Blau in der Färberei eine ausgedehnte Verwendung findet.

Wie Ferrosalze durch Oxydationsmittel in Ferrisalze übergeführt werden können, z. B. $FeCl_2$ in $FeCl_3$ und $FeSO_4$ in $Fe(SO_4)_3$, so kann auch das Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid oxydiert werden, wobei die 4wertige Ferrocyangruppe $FeCy_6$ in eine 3wertige übergeht, also K_4FeCy_6 in K_3FeCy_6, das zur Kennzeichnung als Ferricyanid zweckmäßig durch die Formel K_6FeCy_{12} ausgedrückt wird.

Verhalten des gelben Blutlaugensalzes zu Chlor, rotes Blutlaugensalz.

Versuch 38. Wir fügen in einem Reagenzglase zu einer konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz Chlorwasser — die hellgelbe Färbung der Lösung geht in eine grünlich-gelbe des Kaliumferricyanids über, die Oxydation erfolgt nach der Gleichung

$$K_4FeCy_6 + Cl = K_3FeCy_6 + KCl$$

oder $$2\,K_4FeCy_6 + Cl_2 = K_6FeCy_{12} + 2\,KCl$$

und wird vollständig, wenn wir eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Chlor sättigen. Beim Konzentrieren der Lösung geht die zitronengelbe Farbe in eine braungelbe über — das Salz scheidet sich in rubinroten monoklinen Prismen aus und wird seiner Farbe entsprechend als rotes Blutlaugensalz bezeichnet. Es ist das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure H_6FeCy_{12}, die aus der konzentrierten Lösung gleichfalls durch starke Salzsäure als weißes kristallinisches Pulver abgeschieden werden kann.

Verhalten des roten Blutlaugensalzes zu Eisensalzlösungen.

Versuch 39. Wir fügen zu einer verdünnten Eisenvitriollösung einige Tropfen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz — es fällt das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure als dunkelblauer Niederschlag nach der Gleichung

$$3\,FeSO_4 + K_6FeCy_{12} = 3\,K_2SO_4 + Fe_3FeCy_{12}$$

Fe_3FeCy_{12} ist Ferroferricyanid oder Turnbulls Blau.

Wir führen denselben Versuch mit einer verdünnten Ferrisulfatlösung aus — es fällt kein Niederschlag, sondern die Lösung färbt sich nur dunkler; das wenigstens teilweise entstehende Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure, also Ferriferricyanid, bleibt in Lösung, die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$Fe(SO_4)_3 + K_6FeCy_{12} = 3\,K_2SO_4 + FeFeCy_{12}.$$

$FeFeCy_{12}$ ist Ferriferricyanid.

Die Blutlaugensalze sind somit wichtige Reagentien auf Eisensalze und zwar das gelbe auf Ferrisalz — Berliner Blau,
das rote auf Ferrosalz — Turnbulls Blau.
Um z. B. zu prüfen, ob die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes zu rotem eine vollständige ist, setze man zu einer Probe der Lösung einen Tropfen Ferrisulfatlösung — es darf kein Niederschlag von Berliner Blau entstehen.

Oxydation von Kaliumcyanid zu Kaliumcyanat.

Eine weitere Eigenschaft des Kaliumcyanids ist seine leichte Oxydierbarkeit.

Trägt man in geschmolzenes Kaliumcyanid ein Bleioxyd wie rote „Mennige" von der Zusammensetzung Pb_3O_4 ein, so wird KCN, unter Reduktion des Bleioxyds zu Blei, zu KCNO oxydiert. KCNO ist das Kaliumsalz der Cyansäure HCNO, die im Gegensatz zur Cyanwasserstoffsäure eine Oxysäure ist und zwar eine einbasische CN.OH; KCNO ist also cyansaures Kalium oder Kaliumcyanat.

Die Cyansäure kann aus dem Salz durch andere Säuren nicht abgeschieden werden, da sie unter Wasseraufnahme sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:

$$HCNO + H_2O = NH_3 + CO_2.$$

Ebenso wird das in Wasser lösliche Kaliumsalz durch das Wasser in ähnlicher Weise leicht in Ammoniak und Kaliumkarbonat zersetzt:

$$KCNO + 2\,H_2O = NH_3 + KHCO_3.$$

Ammoniumcyanat, Harnstoff.

Von besonderem Interesse ist das Ammonsalz der Cyansäure, das Ammoniumcyanat NH_4CNO, das man durch Umsetzung von Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat in wäßriger Lösung erhalten kann: $2\,KCNO + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4CNO + K_2SO_4$. Durch Kochen der Lösung aber verschwindet das Salz als solches und verwandelt sich unter Umlagerung seiner im Molekül enthaltenen Atome in einen völlig verschiedenen Stoff, der in allen Eigenschaften und Reaktionen mit dem im menschlichen Harn zu 2 bis 3 % enthaltenen Harnstoff $CO(NH_2)_2$ identisch ist. — Stoffe, die bei gleicher atomistischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, heißen isomer. Ammoniumcyanat und Harnstoff bieten eins der auffallendsten Beispiele der in der organischen Chemie sehr verbreiteten Erscheinung der Isomerie, durch die bewiesen wird, daß die Eigenschaften einer Verbindung nicht nur durch die in ihr enthaltenen Elemente als solche, sondern noch viel mehr durch die Art ihrer Verkettung, wie sie in den Konstitutions- oder Strukturformeln zur Anschauung gebracht wird, bedingt sind. Ammoniumcyanat und Harnstoff haben dieselbe atomistische Zusammensetzung CH_4N_2O, während ihre stoffliche Verschiedenheit in den Konstitutionsformeln NH_4CNO bezw. $CO(NH_2)_2$ ihren Ausdruck findet.

Die Überführung von Ammoniumcyanat in Harnstoff ist aber auch von hoher geschichtlicher Bedeutung, insofern als durch ihre erste Ausführung von Wöhler im Jahre 1828 zum ersten Male die Darstellung bezw. Entstehung eines im lebenden Organismus erzeugten Stoffes aus unorganischen Verbindungen ohne Mitwirkung der „Lebenskraft" gezeigt wurde.

Rhodankalium.

Das Kaliumcyanid verbindet sich endlich wie mit Sauerstoff, so auch mit Schwefel zu KCNS, wenn man in geschmolzenes Kaliumcyanid Schwefel einträgt. Im großen wird die Verbindung durch Zusammenschmelzen eines fein pulverisierten Gemisches von trocknem Kaliumkarbonat, Schwefel und entwässertem gelbem Blutlaugensalz und Ausziehen der Schmelze mit warmem Alkohol erhalten, wobei KCNS in Lösung geht, aus der es sich beim Abkühlen in wasserhellen zerfließlichen Nadeln ausscheidet. KCNS ist das Kaliumsalz der Sulfocyansäure HCNS, also Kaliumsulfocyanat. Der einwertige Säurerest —CNS wird gewöhnlich als Rhodangruppe bezeichnet, und das Salz als Rhodankalium oder Kaliumrhodanid.

Versuch 40. Wir fügen in einem Reagenzglase zu einer stark verdünnten Lösung von Ferrisulfat einige Tropfen einer Rhodankaliumlösung — die Flüssigkeit färbt sich blutrot unter Bildung von löslichem Ferrirhodanid $Fe(CNS)_6$:

$$Fe(SO_4)_3 + 6\ KCNS = 3\ K_2SO_4 + Fe(CNS)_6.$$

Rhodankalium ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ferrisalz und gestattet, Spuren desselben in Lösungen nachzuweisen.

Als ein anderes empfindliches Reagens auf Ferrisalz mag noch die Gerbsäure oder Tannin $C_{14}H_{10}O_9$ Erwähnung finden. Fügt man zu einer verdünnten Ferrisalzlösung einige Tropfen einer Tanninlösung, so fällt ein tiefblauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Tinte). In einer Ferrosalzlösung bringt Tannin keinen Niederschlag hervor, doch färbt sich die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit dunkel und geht allmählich durch Oxydation an der Luft in Tinte über. Die Gerbsäure, speziell die Gallus-Gerbsäure wird im großen besonders aus den Galläpfeln der Galläpfeleiche, Quercus infectoria (Kleinasien und Griechenland), gewonnen und stellt eine amorphe in Wasser leicht lösliche Masse von zusammenziehendem Geschmack dar. Sie findet in Verbindung mit Eisenvitriol in der Färberei zum Schwarzfärben, sowie zur Herstellung der Eisengallustinte ausgedehnte Verwendung.